

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

René VANGELISTI

SUJET :

**RECHERCHES SUR LES SYSTEMES
GRAPHITE-OR-CHLORE ET GRAPHITE-CHROME-CHLORE :
insertion et réduction des trihalogénures**

Soutenue publiquement le 16 Janvier 1976, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : **J. AUBRY**

Examineurs : **L. BONNETAIN**

A. HEROLD

A. OBERLIN

J. MAIRE

Invité : **P. TOUZAIN**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555016_0035

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

René VANGELISTI

SUJET :

**RECHERCHES SUR LES SYSTEMES
GRAPHITE - OR - CHLORE ET GRAPHITE - CHROME - CHLORE :
insertion et réduction des trihalogénures**

Soutenue publiquement le 16 Janvier 1976, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : **J. AUBRY**

Examineurs : **L. BONNETAIN**

A. HEROLD

A. OBERLIN

J. MAIRE

Invité : **P. TOUZAIN**



A mon Maître, Monsieur le Professeur Albert HEROLD

Hommage respectueux et reconnaissant

A la Mémoire de mon Père

A ma Mère

A ma Femme, A MANUEL

A ma Famille, A mes Amis

AVANT-PROPOS

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, sous la direction de Monsieur le Professeur Albert HEROLD.

Je ne saurais l'aborder sans témoigner à mon Maître, Monsieur le Professeur Albert HEROLD, ma respectueuse et profonde reconnaissance pour l'intérêt constant et la sollicitude avec lesquels il a suivi mes recherches : la confiance et le réconfort qu'il m'a toujours prodigués, ont rendu ma tâche plus facile.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Doyen J. AUBRY de me faire l'honneur de présider mon jury.

Je remercie Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, d'avoir bien voulu examiner mon travail, qui par certains aspects s'apparente aux recherches effectuées dans son laboratoire.

Je remercie Madame A. OBERLIN, Maître de Recherches au C.N.R.S. pour sa participation à mon jury de thèse et pour sa précieuse collaboration dans le domaine des études structurales.

Je remercie vivement Monsieur J. MAIRE, Directeur Scientifique de la Société Le Carbone Lorraine. Cette étude qui présente de grandes analogies avec le travail que nous avons effectué sous sa direction, dans le cadre d'un contrat, a pu être réalisée grâce à l'appui financier de la Société Péchiney - Ugine - Kuhlmann.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Ph. TOUZAIN, Maître Assistant à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, qui a accepté de participer à mon jury de thèse.

Je ne saurais oublier ici mes Camarades du Laboratoire, chercheurs, collaborateurs techniques et administratifs, pour l'aide et la sympathie qu'ils m'ont témoignées tout au long de ce travail.

Je suis heureux enfin d'exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes du service de reprographie de l'Université de NANCY I qui ont assuré l'impression de ce mémoire.

SOMMAIRE

Page

(*)

INTRODUCTION

<u>PREMIERE PARTIE - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COMPOSÉS LAMELLAIRES</u>	3
1-1 - Produits de départ	4
1-2 - Méthodes de synthèse	6
- action de l'halogénure en phase vapeur	6
- action du chlore sur un mélange pulvérulent graphite - métal	6
- action d'une solution d'halogénure dans l'halogène liquide	6
1-3 - Mise en évidence et caractérisation des produits	8
a) le test d'exfoliation	8
b) la composition : - pesée	8
- analyse chimique	8
c) la stabilité thermique : - thermogravimétrie	10
- dilatométrie	10
d) les données structurales : - les clichés de poudres	13
- les diagrammes au compteur	14
1-4 - Synthèse et étude des composés graphite - AuCl_3	16
a) synthèse	16
b) composition	17
c) stabilité thermique : - courbe thermogravi- métrique	18
- courbes dilatométriques	19
d) données structurales : - examen des poudres	22
- examen des pyrographi- tes	22
e) insertion dans les matériaux carbonés autres que le graphite naturel	28
1-5 - Composés graphite - AuBr_3	29
a) préparation	29
b) données gravimétriques et structurales	29
1-6 - Synthèse et étude des composés graphite - CrCl_3	33
a) recherche des conditions optimales d'insertion	33

b) composition	35
c) stabilité thermique	35
d) données structurales	38
1-7 - Système graphite - chrome - brome	42
1-8 - Composés graphite - FeCl_3	43
1-9 - Système graphite - fer - brome	44
1-10- Conclusion de la première partie	45

DEUXIEME PARTIE - ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES GRAPHITE - HALOGENURES METALLIQUES

	47
2-1 - Généralités sur la structure des composés d'insertion du graphite	48
2-2 - Rappel des résultats antérieurs	50
2-3 - Identification des structures observées dans les combinaisons graphite - CrCl_3 et graphite - FeCl_3	52
a) Structure des halogénures libres	52
b) Composition, stade, distance interplanare et désordres structuraux	52
c) Structure des couches planes	56
α) diffraction des rayons X	56
β) diffraction des électrons	56
d) Position respective des couches planes	59
e) Aspect macroscopique des échantillons contenant du trichlorure de chrome	64
2-4 - Etude structurale du système graphite - AuCl_3	67
a) Structure du trichlorure d'or libre	67
b) Composition, stade et distance interplanare	68
c) Structure des couches planes	70
α) Diffraction des rayons X	70
β) Diffraction des électrons	70
γ) Diffraction X d'un cristal unique en double rotation	76
δ) Discussion des résultats apportés par l'étude de la strate équatoriale	78
d) Position respective des couches planes	83
α) Insertion des cristaux uniques	83
β) Clichés de cristal tournant	84
γ) Clichés de Laue et clichés de cône	87
e) Visualisation de plans réticulaires	88
f) Aspect macroscopique des échantillons contenant du trichlorure d'or	92
2-5 - Conclusion de la deuxième partie	104

<u>TROISIEME PARTIE - REDUCTION D'HALOGENURES INSERES</u>	111
3-1 - Généralités	112
3-2 - Recherche d'un composé intermédiaire de type graphite - AuCl par réduction partielle du trichlorure d'or inséré	113
a) Rappel des résultats antérieurs sur la réduction partielle des chlorures ferrique et cuivrique insérés	113
b) Réduction ménagée du chlorure d'or inséré	114
α) Action de l'hydrogène moléculaire	114
β) Action de l'hydrogène atomique	116
γ) Réduction par voie électrochimique	121
3-3 - Réduction totale d'halogénures insérés	124
a) Rappel bibliographique relatif à la réduction totale du chlorure ferrique inséré	124
b) Etude expérimentale de la réduction totale du trichlorure d'or inséré	125
α) Détermination du chlore résiduel	125
β) Dimensions des particules	126
γ) Forme et localisation des particules d'or dispersées dans la phase carbonée	130
δ) Influence d'un traitement thermique ou d'un traitement au chlore	134
ε) Aspect macroscopique des produits réduits	136
c) Mécanisme de la réduction	143
3-4 - Réduction des composés graphite - CrCl ₃	144
a) Réduction par l'hydrogène moléculaire	144
b) Réduction par voie électrochimique	144
3-5 - Conclusion de la troisième partie	146

QUATRIEME PARTIE - ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES LAMELLAIRES ET DE LEURS PRODUITS DE REDUCTION

4-1 - Introduction	150
4-2 - Mesures magnétiques	150
4-3 - Mesures de microdureté	152
4-4 - Mesures d'analyse thermique différentielle	155
a) Composés d'insertion	155
b) Produits d'inclusion	157
4-5 - Essais de physisorption	158
4-6 - Conclusion de la quatrième partie	159

CONCLUSION GENERALE

161

INTRODUCTION

La réaction d'insertion du chlorure ferrique dans le graphite découverte en 1932 par THIELE (1) a été depuis étendue à de nombreux autres halogénures principalement des chlorures.

Les techniques de diffractions des rayons X et des électrons ont apporté des données sur la structure de ces combinaisons mais les recherches progressent lentement en raison de la variété, de la complexité et de l'imperfection de l'organisation cristalline.

Les propriétés électroniques et magnétiques des composés graphite-chlorure qui diffèrent profondément de celles des constituants font l'objet d'un nombre croissant de travaux.

Il en est de même pour leur réactivité.

En raison de ses applications possibles dans divers domaines (synthèse organique, piles, catalyse, etc...) notre laboratoire s'est intéressé très tôt à la réduction des halogénures insérés qui conduit généralement à des dispersions fines de métaux dans le graphite et suscite à présent un intérêt croissant.

Le présent travail porte sur les combinaisons du graphite avec les halogénures trivalents. Le trichlorure de chrome a été choisi en raison de sa stabilité thermique et de sa stabilité chimique qui facilitent l'étude et l'utilisation pratique éventuelle de ses composés avec le graphite. Dans le domaine structural, les recherches ont permis de mettre en évidence de grandes analogies avec les combinaisons graphite-chlorure ferrique : l'organisation de ces dernières a pu être précisée.

Les études sur l'insertion du trichlorure d'or ont été entreprises avec l'espoir rapidement confirmé que ses combinaisons se prêteraient bien à une réduction complète par l'hydrogène à température relativement basse. Le bromure d'or étudié parallèlement est avec ceux d'aluminium et de gallium l'un des rares bromures qui aient pu être insérés dans le graphite.

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COMPOSES LAMELLAIRES

1 - 1 - PRODUITS DE DEPART

Le choix d'échantillons de graphite assez divers s'est imposé pour plusieurs raisons : influence de la texture et de la structure sur les réactions d'insertion, intérêt des textures orientées et des cristaux uniques pour les études structurales et enfin abondance et prix des matériaux utilisés. Les études ont également porté sur les carbones imparfaitement organisés qui sont caractérisés par leur température maximale de recuit H_{TT} .

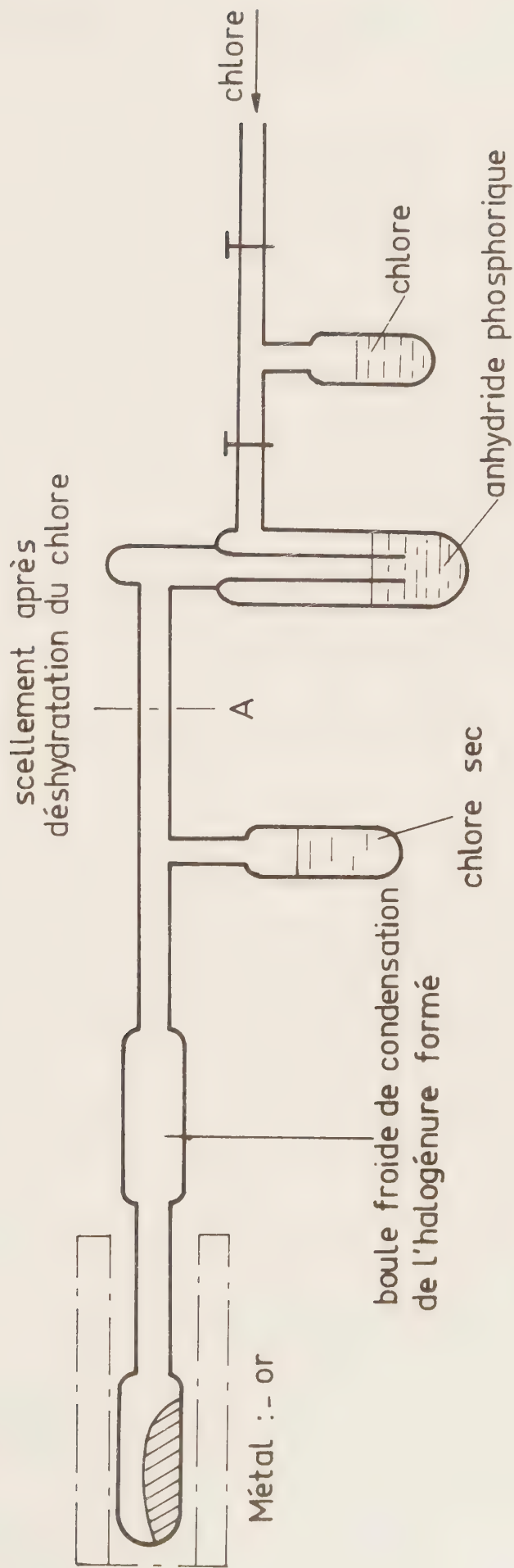
Les principaux échantillons utilisés sont les suivants :

- graphite naturel de Ceylan purifié au chlore à 3000°C puis refroidi sous argon, de granulométrie variable (de 40 μ à plusieurs millimètres (fourni par le Carbone Lorraine),
- carbones tendres de taux de graphitisation variable préparés à partir de cokes de pétrole recuits pendant 2 heures à la température maximale H_{TT} (fournis par la Société des électrodes et réfractaires de Savoie),
- graphites pyrolytiques obtenus par dépôt d'une phase gazeuse sur un support solide. Le PGCL utilisé est un pyrographite recuit sous pression vers 2800°C, ce qui réduit à quelques degrés l'angle maximal des axes $\vec{c}$ des cristallites avec la normale au plan de dépôt (fournis par le Carbone Lorraine),
- fibres AG 18 provenant de polyacrylonitrile et recuites vers 3000°C (fournies par le Carbone Lorraine).

Le chlorure d'or a été préparé au laboratoire par action de l'halogène sec sur le métal chauffé vers 300°C. Un cliché photographique obtenu aux rayons X selon la méthode de Debye et Scherrer confirme l'identité de l'halogénure ainsi obtenu. (cf. 2-4-a)

Le trichlorure de chrome est un produit commercialisé de pureté garantie et fourni par Alfa - Inorganic.

Préparation des réactifs - AuCl_3



1 - 2 - METHODES DE SYNTHESE

Bien que classiques, elles seront sommairement rappelées.

Action de l'halogénure en phase vapeur (AuCl_3 - CrCl_3 - FeCl_3)

On procède le plus souvent par chauffage en tube scellé. La technique du "tube à deux boules" permet grâce à un choix convenable des températures des boules soit de séparer l'halogénure en excès du composé formé (a), soit de réaliser par l'intermédiaire de la vapeur un équilibre entre le réactif maintenu dans la boule froide et le graphite (b).

Dans certains cas (CrCl_3), les températures de réaction sont très proches des températures de dissociation des réactifs, ce qui nécessite la présence d'halogène en excès.

Action du chlore sur un mélange pulvérulent graphite - métal (CrCl_3 - FeCl_3)

Le mélange est porté à la température de formation de l'halogénure correspondant soit en tube scellé sous atmosphère de chlore (c), soit en tube ouvert sous balayage de chlore (d). Après chloruration totale du métal, distillation du réactif en excès dans la zone froide et scellement en A, le tube à 2 boules ainsi constitué est traité comme précédemment (b) pour homogénéiser le produit obtenu.

Action d'une solution d'halogénure dans l'halogène liquide (AuBr_3)

Cette méthode (e) qui a été utilisée comme nouvelle voie de synthèse lors d'une étude générale de l'action des bromures permet d'insérer des réactifs peu actifs en phase vapeur.

Préparation des composés

Le tube à deux boules



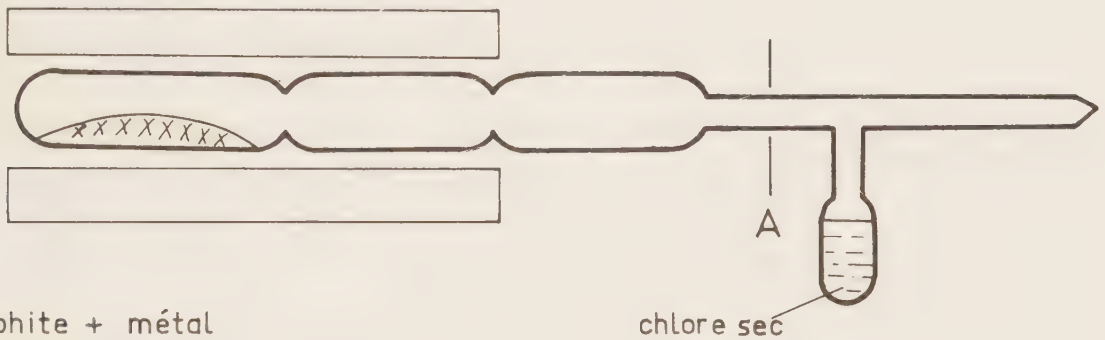
a) Graphite + halogénure

b) Graphite

$T_G > T_R$

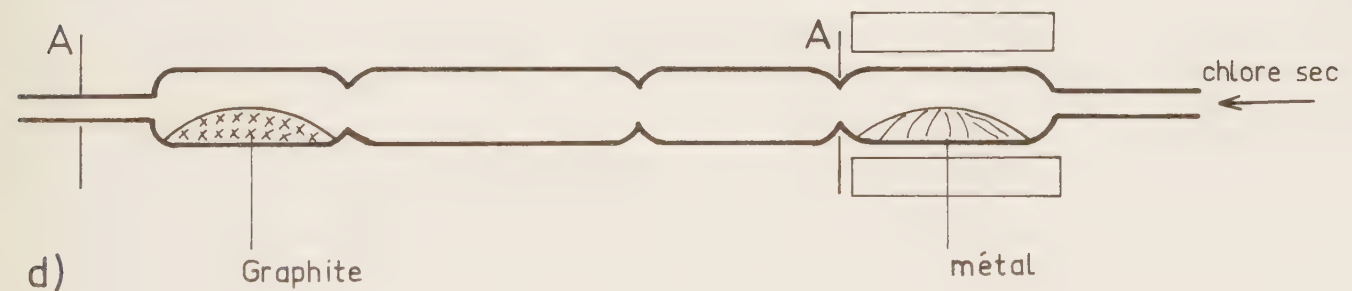
halogénure

Action du chlore en tube scellé



c) Graphite + métal

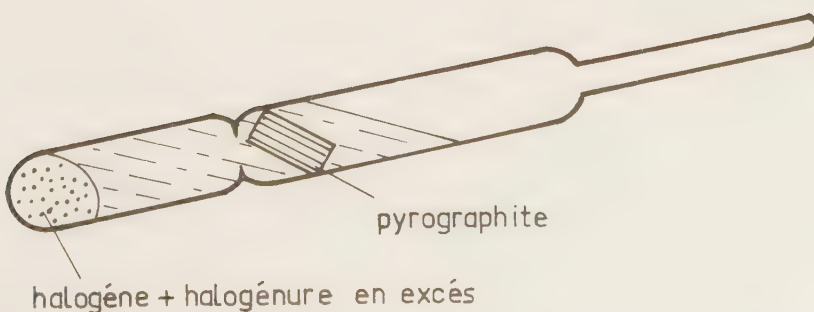
Action du chlore en tube ouvert



d) Graphite

métal

Action d'une solution



e) halogène + halogénure en excès

pyrographite

1 - 3 - MISE EN EVIDENCE ET CARACTERISATION DES PRODUITS

L'insertion peut être mise en évidence par le test d'exfoliation. Les produits d'insertion sont caractérisés par leur composition, leurs domaines de stabilité et certaines caractéristiques structurales ("stades", distances interplanaires).

a) Le test d'exfoliation

Une brusque élévation de température permet de volatiliser partiellement le réactif inséré, ce qui provoque un écartement brusque des feuillets lorsque les domaines insérés sont relativement grands.

Largement utilisé par CROFT (2), ce test très significatif lorsqu'il est positif, ne suffit pas lorsque l'exfoliation des composés est invisible. C'est souvent le cas avec des produits très stables thermiquement ou de très faible granulométrie.

b) La composition

La pesée du graphite avant insertion et après ouverture du "tube à 2 boules" en boîte à gants sèche, permet de déduire la prise de masse $\frac{\Delta m}{m_0}$ (où m_0 représente la masse initiale de graphite, Δm son augmentation) et par suite la composition du produit obtenu.

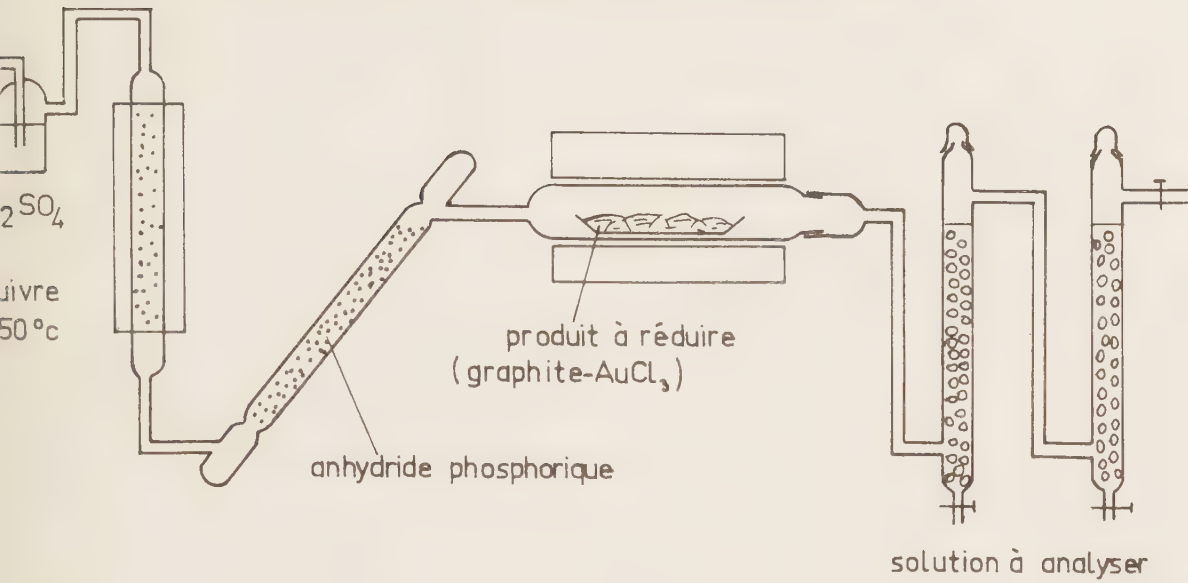
L'analyse chimique des composés dépend essentiellement des réactifs insérés. Les produits *graphite* - AuCl_3 sont analysés par réduction complète sous courant d'hydrogène et dosage des ions chlorure par la méthode de Volhard. Le produit réduit est ensuite grillé sous courant d'oxygène, l'or métallique restant est pesé.

Les composés *graphite* - CrCl_3 sont oxydés par combustion dans une bombe de Parr en présence de peroxyde sodium. Une reprise par l'eau acidifiée à l'acide nitrique permet de laisser passer en solution l'halogène qui est ensuite précipité sous forme de sel d'argent. Le chrome est pesé sous forme d'oxyde après grillage du composé d'insertion sous courant d'oxygène (3).

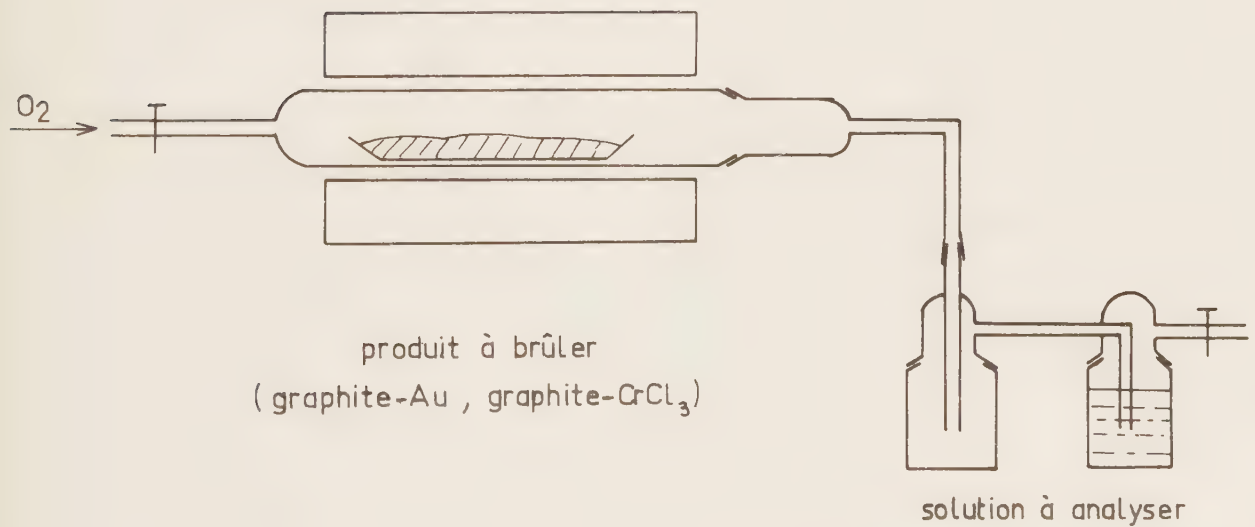
Pour l'étude des composés *graphite* - FeCl_3 , R. GROSS (4) utilise des méthodes identiques.

Analyse des composés

— Réduction sous courant d'hydrogène



— Grillage sous courant d'oxygène



c) La stabilité thermique

Le domaine de stabilité thermique des diverses phases peut être précisé par voie thermogravimétrique ou dilatométrique.

- Thermogravimétrie

Lorsque le réactif présente une tension de vapeur notable, il est commode de suivre sa sorption ou sa désorption à l'aide d'une balance de type "Mac - Bain". Un cathétomètre permet de mesurer les variations de poids d'un échantillon suspendu à un ressort de silicone étalonné et placé à l'intérieur d'une enceinte thermostatée. Les trois zones de températures, T_H la température du ressort, T_G la température du graphite et T_R la température du réactif, avec $T_H > T_G > T_R$ évitent la condensation de l'halogénure sur le ressort.

- Dilatométrie

C'est une variante du "tube à 2 boules" qui permet de mesurer la dilatation selon l'axe $\vec{C}$ d'échantillons rectangulaires de pyrographite sur lesquels on maintient suivant cet axe une pression constante. Le dilatomètre est disposé dans un four à 3 températures :

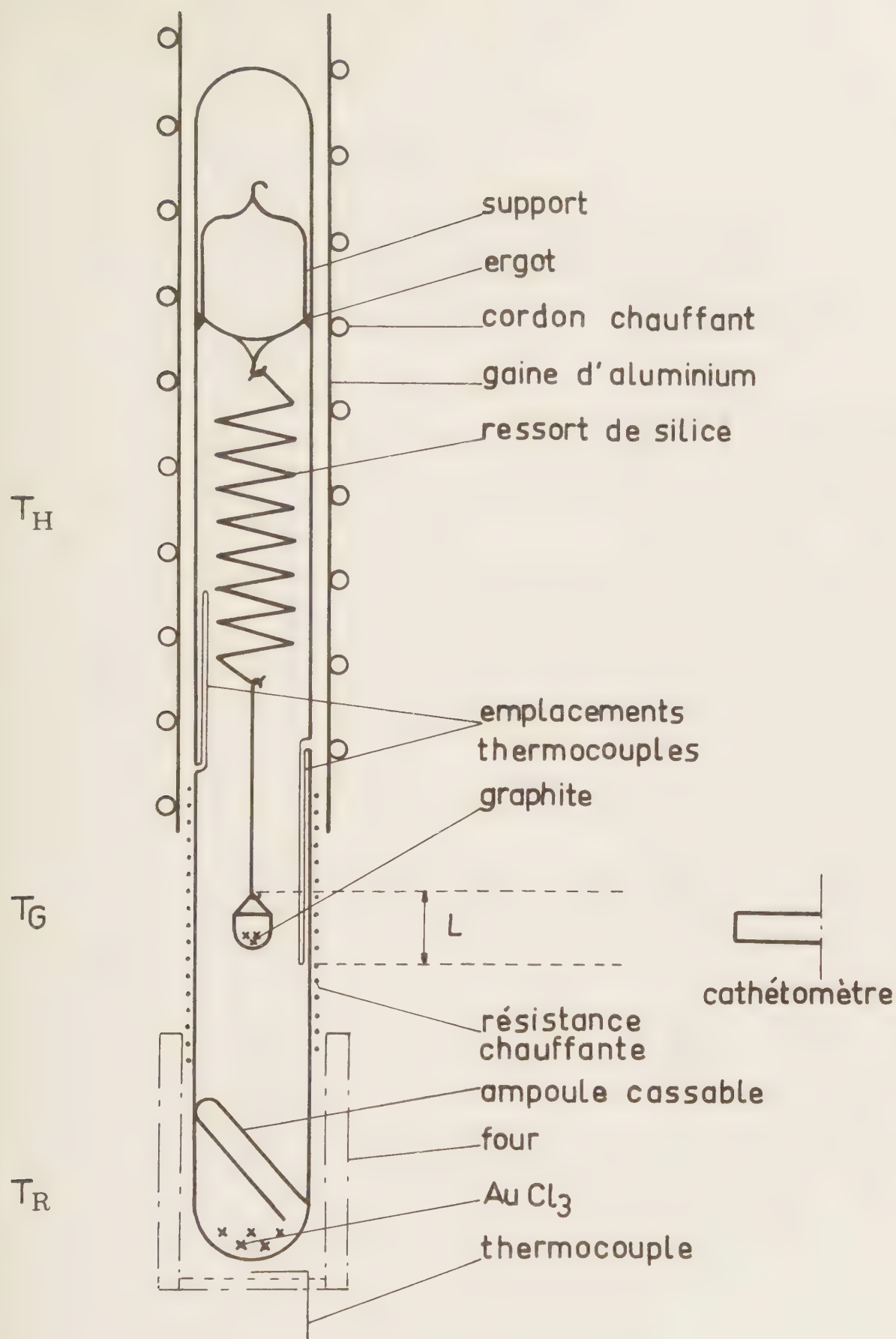
T_H la température de la masse de plomb,

T_G celle du graphite

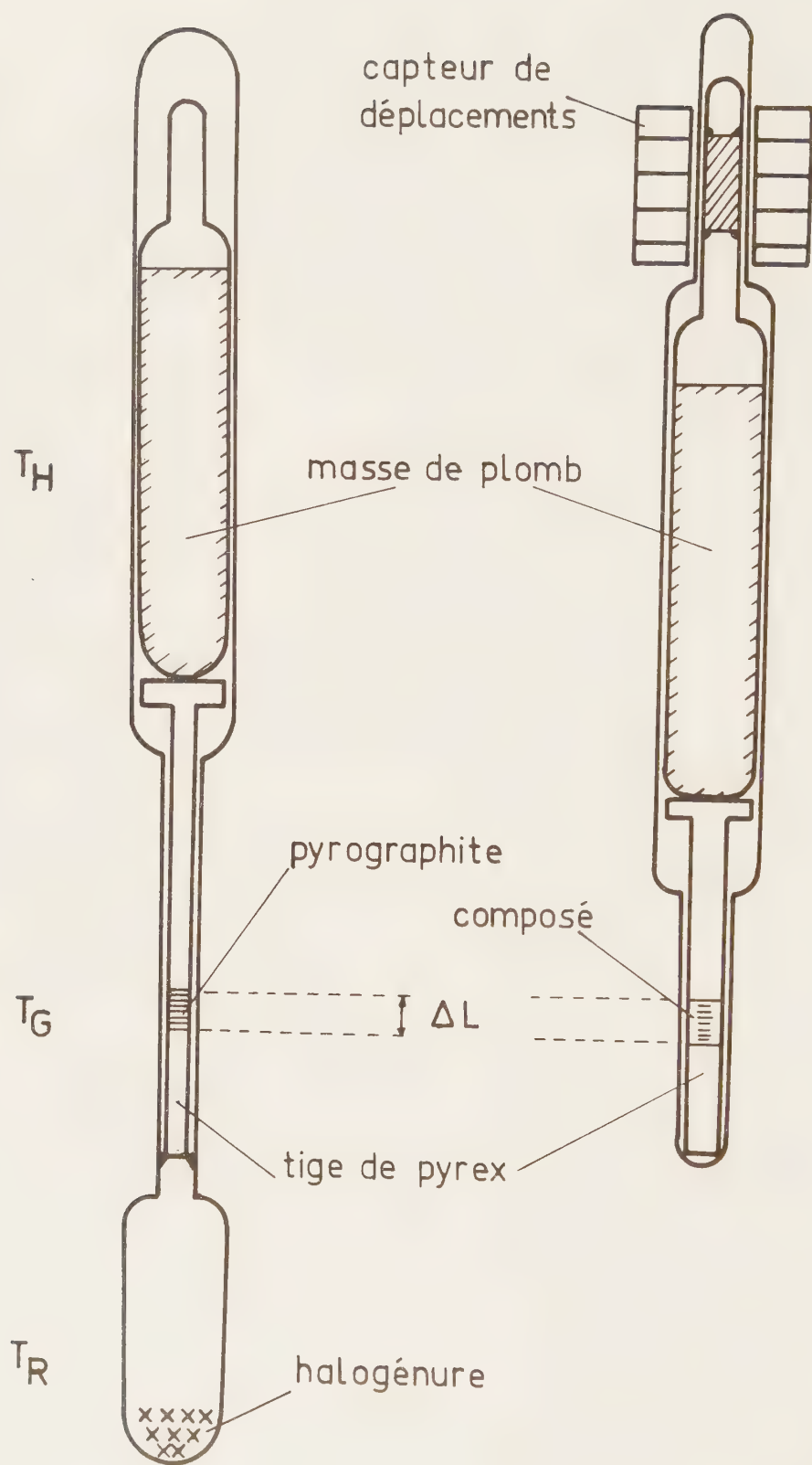
et T_R celle du réactif.

($T_H > T_G > T_R$ pour éviter la condensation du réactif dans la partie supérieure du dilatomètre).

La dilatation est mesurée à l'aide d'un cathétomètre ou suivie en continu par un capteur de déplacement "Sefram" relié à un appareil enregistreur.



Balance MAC BAIN

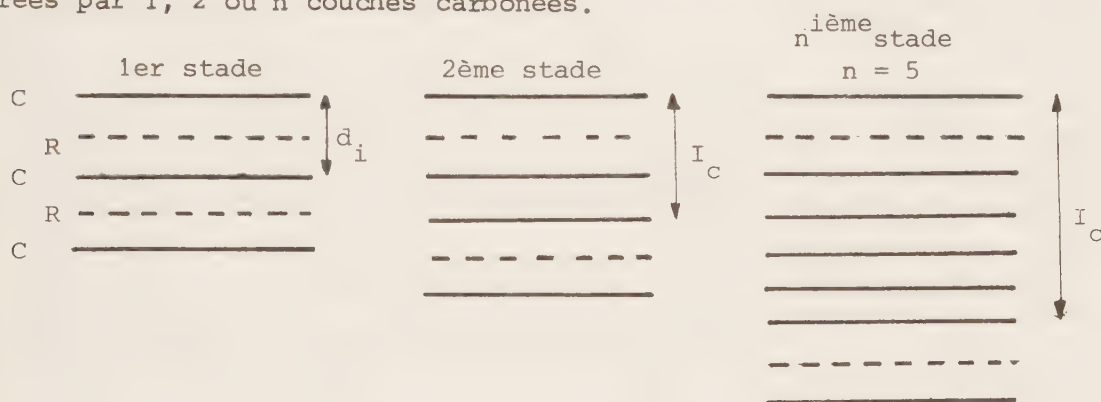


Dilatomètres

d) Les données structurales

Pour caractériser un composé d'insertion, deux données structurales sont nécessaires : le *stade* (c'est-à-dire la succession des couches carbonées et des couches insérées) et la *distance interplanaire* (c'est-à-dire l'écartement entre deux couches de graphite encadrant une couche de réactif).

On distingue ainsi des composés du 1er stade, du 2ème stade ou du $n^{i\text{ème}}$ stade suivant que deux couches de réactifs sont séparées par 1, 2 ou n couches carbonées.



Deux couches carbonées adjacentes conservent sensiblement leur écartement d'origine ($3,35 \text{ \AA}$) par contre la distance interplanaire d_i dépend de l'halogénure inséré.

Les diagrammes X obtenus sur les combinaisons graphite - halogénures métalliques sont très caractéristiques. Parmi les réflexions observées, les raies 001 sont généralement les plus intenses puisqu'elles correspondent à la fois aux réflexions sur les couches carbonées et sur les couches d'halogénure inséré. Elles permettent donc de connaître à un facteur entier près, la période d'identité I_C selon l'axe $\vec{c}$ normal aux plans carbonés. Pour un composé du $n^{i\text{ème}}$ stade, on a alors : $I_{C(0)} = d_i + (n-1) 3,35 \text{ \AA}$

Selon la nature des échantillons, diverses méthodes radio-cristallographiques permettent d'obtenir ces diagrammes.

Les composés pulvérulents préparés à partir de graphite

de faible granulométrie ($\phi < 40 \mu$) sont transférés sous atmosphère anhydre dans des tubes en verre de Lindemann, puis soumis au rayonnement CuK_{α} d'un appareil CGR Theta 60 équipé d'une chambre photographique Debye et Scherrer.

Un montage goniométrique (platine CGR 2000) peut être utilisé en réflexion (CuK_{α}). Dans ce cas, l'orientation préférentielle des poudres qui sont collées sur un support augmente fortement l'intensité des réflexions 001. Pour les mesures en transmission (MoK_{α}), on emploie une cellule de dimensions 5 x 15 x 1 mm à deux fenêtres de terphane (film plastique de polyterephthalate d'éthylène).

Les graphites pyrolytiques, grâce à leur texture orientée permettent de séparer aisément les familles de réflexions 001 ou hk0 à l'aide de montages goniométriques appropriés (CuK_{α} ou MoK_{α}).

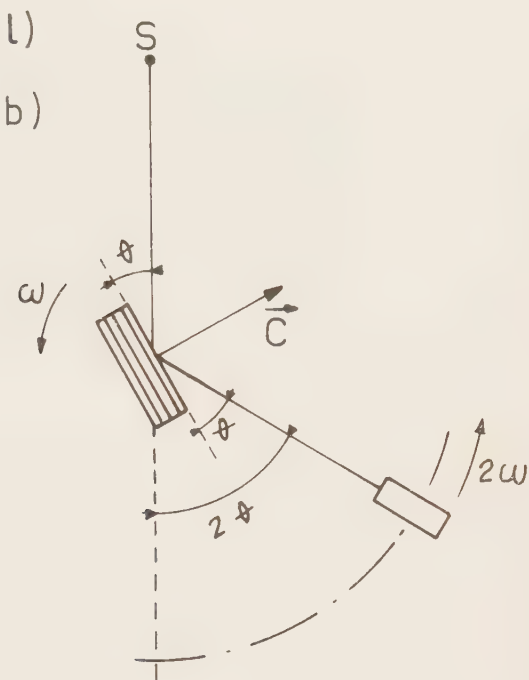
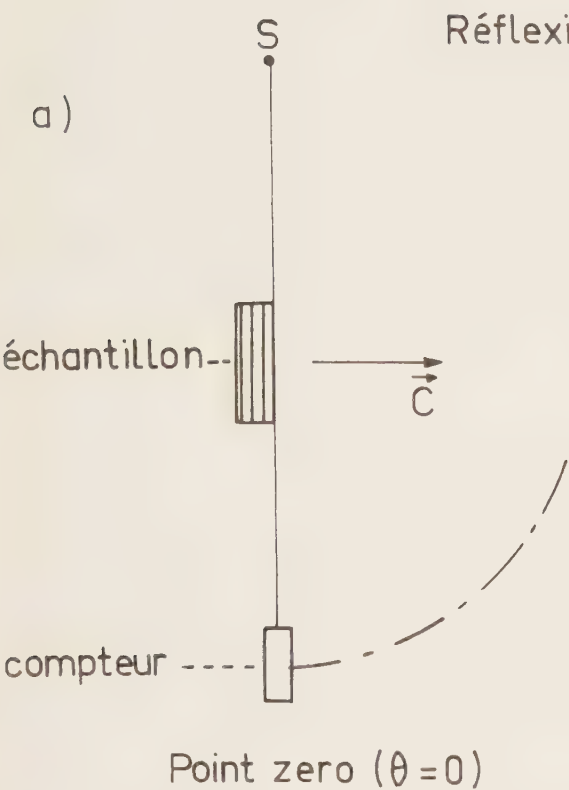
La plaquette de PGCL (10 x 5 x 1 mm) est maintenue dans l'axe de rotation de la platine, les feuillets graphitiques sont dans un plan vertical contenant cet axe.

Si l'échantillon est placé de telle sorte que l'axe $\vec{c}$ soit perpendiculaire au faisceau quand $\theta = 0$, seules les réflexions 001 sont enregistrées.

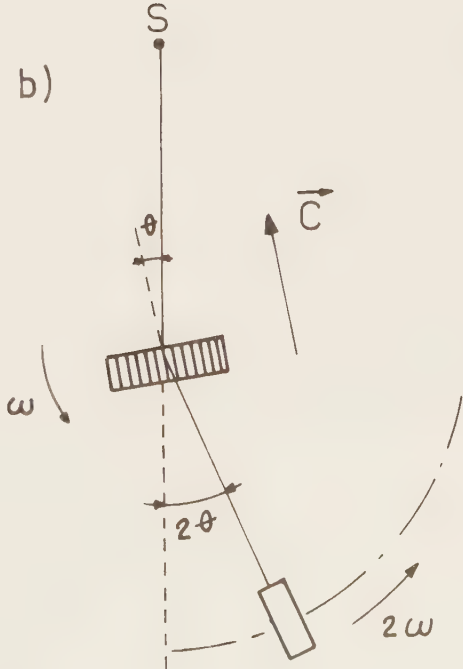
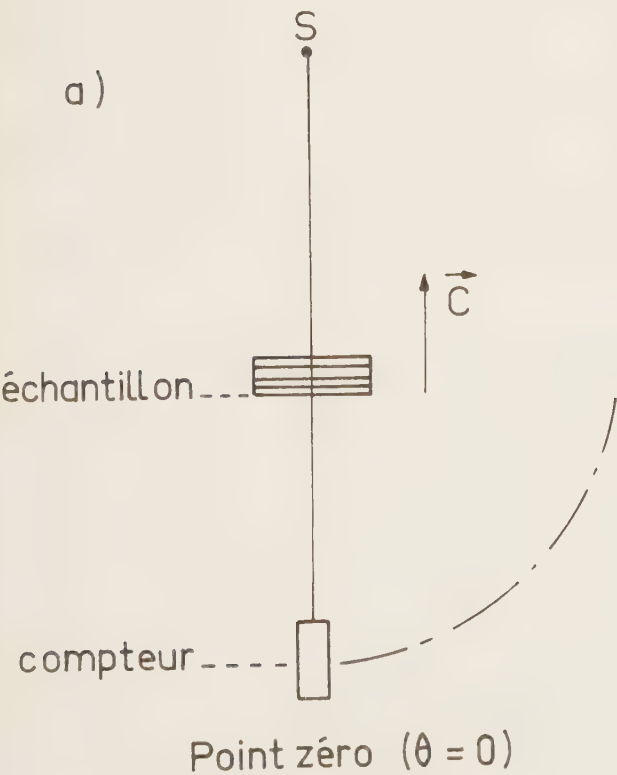
Si l'axe $\vec{c}$ est confondu avec le faisceau direct quand $\theta = 0$, seuls les plans hk0 verticaux réfléchissent les rayons X.

Montages goniométriques utilisés pour l'étude des pyrographites

Réflexions (00l)



Réflexions (hk0)



1 - 4 - SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES COMPOSÉS GRAPHITE - AuCl_3

Le trichlorure d'or est un solide rougeâtre très hygroscopique qui abandonné à l'air se transforme rapidement en un liquide sirupeux qui est une solution d'acide hydroxychloroaurique. Sa pression de vapeur faible au-dessous de 200°C atteint 25 torrs vers 250°C . La dissociation de sa vapeur en monochlorure et chlore s'accroît avec la température. CROFT (2) signale son insertion dans le graphite et obtient un produit contenant 45% de AuCl_3 qui s'exfolie très fortement dès qu'on le chauffe.

a) Synthèse

La recherche des conditions optimales d'insertion a été faite de manière classique (cf. 1 - 2 - b) par action de la vapeur du trichlorure sur du graphite en tube scellé, en faisant varier le temps et la température de réaction, puis la granulométrie du graphite.

	$T_G (^\circ\text{C})$	$T_R (^\circ\text{C})$	Durée	Couleur des produits	$\frac{\Delta m}{m_o}(\%)$	Exfoliation
<u>graphite naturel</u> <u>de Ceylan</u> $\varnothing < 40 \mu$	210	200	10 jours	noir	55	peu visible
	245	235	5 jours	bleu-foncé	215	peu visible
	300	290	3 jours	bleu-foncé	230	peu visible
<u>graphite naturel</u> <u>de Ceylan</u> $,5 < \varnothing < 2\text{mm}$	210	200	15 jours	noir	65	forte
	245	235	5 jours	bleu-foncé	200	forte
	300	290	3 jours	bleu-foncé	210	forte
<u>pyrographite</u> PGCCL - GFEC	245	235	5 jours	bleu	200	très forte
	245	235	15 jours	bleu	200	très forte
	300	290	2 jours	bleu	200	très forte

Les résultats rassemblés dans le tableau précédent montrent qu'une température de 245°C est suffisante pour effectuer l'insertion du trichlorure en phase vapeur.

Pour les produits les plus riches de couleur bleue, on mesure une prise de masse $\frac{\Delta m}{m_0}$ d'autant plus forte que la granulométrie est plus faible. Ceci est vraisemblablement dû à une adsorption superficielle de chlorure d'or qui augmente avec la température. En effet, à 300°C, la pression totale atteignant plusieurs atmosphères, il est difficile d'éviter une condensation importante sur les poudres lors du refroidissement.

Les composés obtenus sont nettement plus stables à l'air que le trichlorure d'or libre, cependant les poudres bleutées dégagent une forte odeur de chlore et sont plus hygroscopiques que les mêmes composés préparés à partir de pyrographites. L'hydratation quasi nulle pour les graphites pyrolytiques peut atteindre 15% en poids pour les poudres insérées ($\varnothing < 40\mu$) en 48 heures.

b) Composition

Lors de la réduction des composés graphite - AuCl_3 par l'hydrogène, à température relativement basse, nous n'avons constaté aucune condensation de trichlorure dans les parties froides de l'appareillage. Ceci explique d'ailleurs les écarts négligeables (qq mg) entre les quantités de chlore déterminées par argentimétrie et celles déduites des mesures gravimétriques avant et après réduction.

Le rapport molaire $\frac{\text{chlore}}{\text{or}}$ varie entre 3,12 et 2,91, sa valeur moyenne est de 3,003, ce qui tendrait à prouver que le trichlorure d'or s'insère à l'état pur. C'est certainement le cas, car l'halogénure en défaut s'insère totalement dans le graphite. Compte-tenu de la diversité des manipulations et de la précision des dosages (2 à 3%), on peut admettre raisonnablement que le réactif inséré comprend 3 atomes de chlore pour un atome d'or. Le composé le plus riche obtenu dans les conditions optimales de réaction peut alors être formulé $\text{C}_{12,6}\text{AuCl}_3$, ce qui correspond à un gain de poids de 200%.

Composé $\Delta m/m_o$ (%) Prise (mg)	Chlore (mg) par argentimétrie	Or (mg) par pesée	rapport molaire $\frac{\text{chlore}}{\text{or}}$
215 510	118	224	2,92
210 500	115	217	2,94
210 500	116	221	2,91
210 638	153	278	3,05
210 200	50	90	3,08
200 500	114	216	2,92
178 500	118	212	3,08
169 1000	229	405	3,13
169 1000	224	407	3,05
169 584	129	236	3,03
136 500	98	185	2,93

c) Stabilité thermique

La courbe thermogravimétrique de désorption d'un composé riche ($\phi < 40 \mu$) a été obtenue à l'aide de la balance "Mac Bain".

La température du réactif est maintenue à 240°C, ce qui fixe sa pression de vapeur saturante pendant que la température du composé est élevée lentement jusqu'à 500°C.

Les courbes dilatométriques de désorption d'un composé riche (PGCCL) ont été obtenues en chauffant l'échantillon inséré jusqu'à 500°C soit sous pression constante de vapeur de trichlorure d'or (courbe 1), soit sous 560 mm de chlore sec (courbe 2), soit dans le vide (courbe 3).

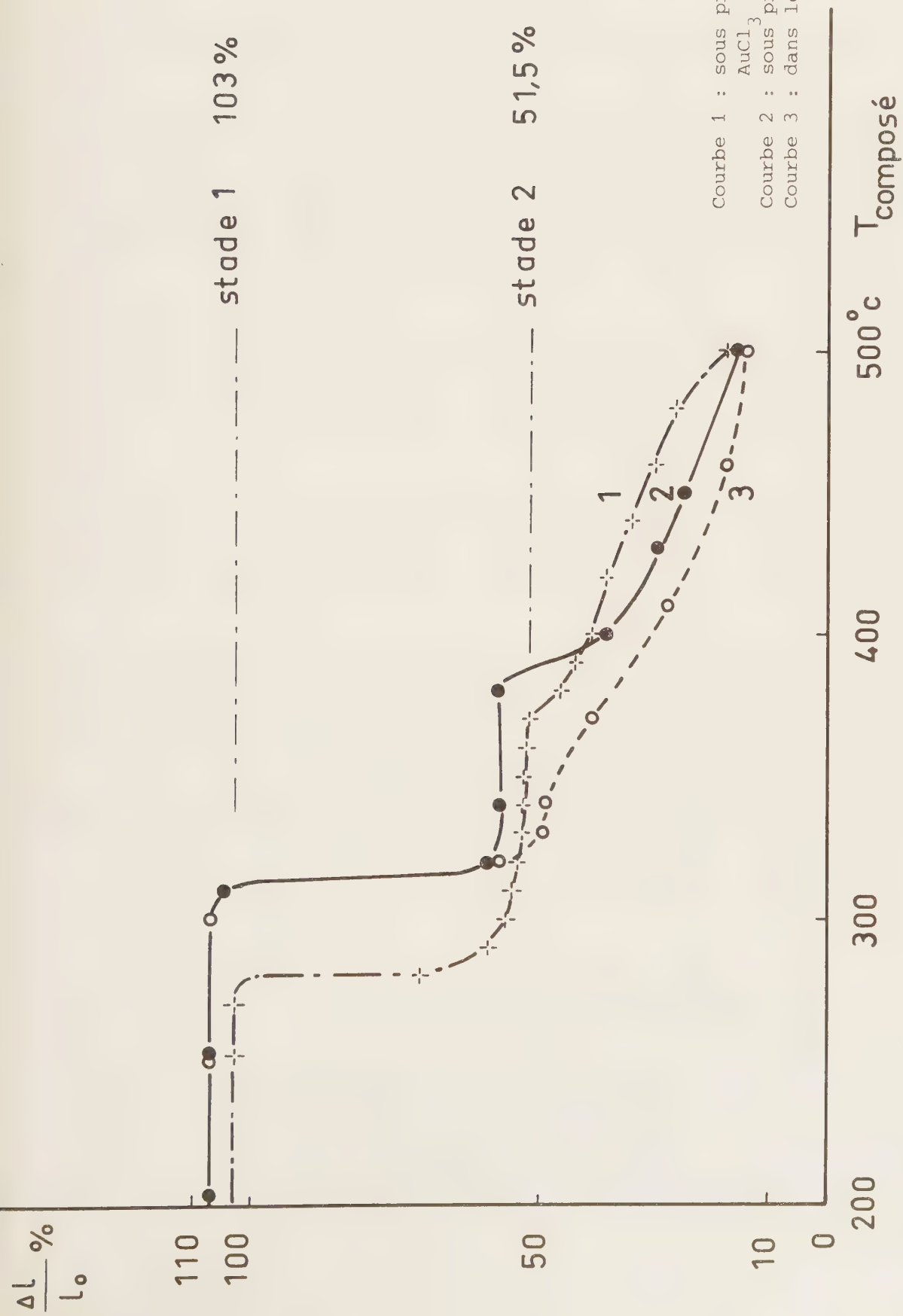
Ces courbes présentent un certain nombre de paliers et leur longueur montre que les produits obtenus sont plus stables que le trichlorure d'or lui-même.

Elles mettent en évidence deux composés d'insertion dont les formules ont été établies à l'aide des mesures gravimétriques. Les rapports des gains de poids et des dilatations relatives pour ces deux composés voisins sont 1 et 1/2, ce qui conduit à leur attribuer les "stades" 1 et 2.

formule "idéale"	$\frac{\Delta m}{m_0}$ (%)	$\frac{\Delta l}{l_0}$ (%)	stade
$C_{12,6} AuCl_3$	$200 \pm 5\%$	$103 \pm 3\%$	1
$C_{25,2} AuCl_3$	$100 \pm 5\%$	$51,5 \pm 3\%$	2



Courbe thermogravimétrique de désorption



Courbes dilatométriques de désorption

d) Données structurales

Elles seront déterminées à partir des mesures faites par diffraction des rayons X.

- Examen des poudres en chambre Debye - Scherrer (cf. 1 - 3 - d)

Les clichés obtenus sur des poudres contenant des quantités croissantes de trichlorure d'or sont caractéristiques de composés organisés, mais difficiles à interpréter, car parmi les réflexions observées, les plus intenses sont toujours les mêmes, alors que celles relatives au trichlorure libre n'apparaissent pas.

Ces réflexions intenses correspondant aux distances réticulaires voisines de $6,80 \text{ \AA}$, $3,40 \text{ \AA}$ et $1,70 \text{ \AA}$ sont vraisemblablement de type 001 mais rendent impossible la détermination du stade correspondant au produit examiné.

Seules, les mesures radiocristallographiques effectuées sur des échantillons de pyrographite nous permettront d'élucider ce problème.

En effet, comme nous le verrons au paragraphe suivant, les diagrammes X obtenus obligent à prendre pour distance interplanaire des composés graphite - AuCl_3 du 1er stade une valeur de $6,80 \text{ \AA}$ très voisine de l'épaisseur de deux feuillets graphitiques ($3,35 \times 2 = 6,70 \text{ \AA}$). Ceci explique la présence constante des réflexions précédemment citées parmi les familles de raies 001 obtenus sur produits aussi différents en composition que ceux du 1er, du 3ème ou du 5ème stade.

- examen des échantillons de pyrographite

Ces échantillons ont donc été préparés de telle manière à ce que les rapports $\frac{\Delta m (\text{AuCl}_3)}{m_0 (\text{graphite})}$ soient très proches des valeurs théoriques relatives aux différents stades mis en évidence par les études thermogravimétriques et dilatométriques.

Le montage goniométrique utilisé permet d'isoler sur ces produits les réflexions 001 (cf. 1-3-d). Celles des quatres premiers composés sont rassemblées dans les tableaux suivants. Les diagrammes (MoK_α) (001) des composés $\text{C}_{12,6}\text{AuCl}_3$ (1er stade), $\text{C}_{25,2}\text{AuCl}_3$ (2ème stade) et $\text{C}_{17}\text{AuCl}_3$ (mélange de 1er et de 2ème stade) sont reproduits à la page 24.

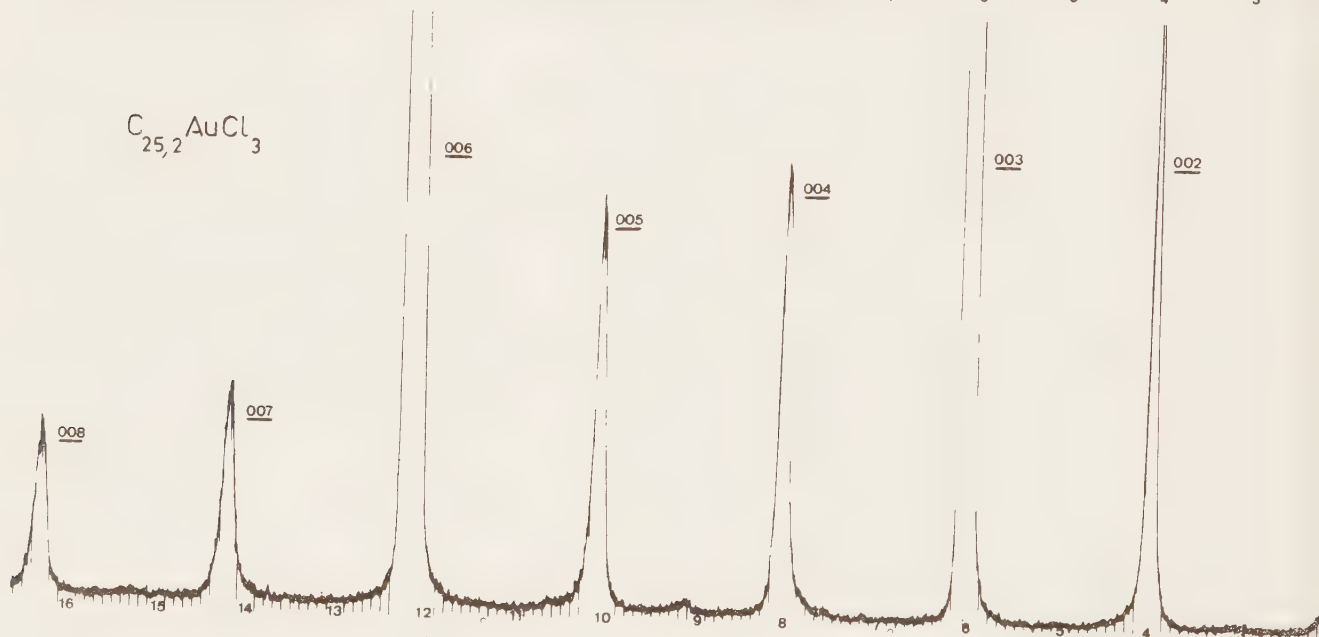
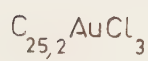
$\text{C}_{12,6}\text{AuCl}_3$		
Intensité	d (Å)	001
F	6.79	001
TF	3.42	002
m	2.27	003
TF	1.70	004
f	1.36	005
m	1.13	006
f	0.97	007
m	0.85	008
f	0.75	009
m	0.68	0010

$\text{C}_{25,2}\text{AuCl}_3$		
Intensité	d (Å)	001
F	10.15	001
F	5.07	002
TF	3.38	003
F	2.53	004
F	2.03	005
TF	1.68	006
m	1.45	007
m	1.26	008
f	1.12	009
f	1.01	0010
f	0.91	0011
F	0.84	0012

$\text{C}_{37,8}\text{AuCl}_3$		
Intensité	d (Å)	001
f	13.54	001
m	6.68	002
m	4.47	003
F	3.35	004
m	2.68	005
m	2.26	006
m	1.92	007
TF	1.68	008
m	1.49	009

$\text{C}_{50,4}\text{AuCl}_3$		
Intensité	d (Å)	001
ttf	16.65	001
tf	8.29	002
f	5.57	003
m	4.19	004
F	3.35	005
m	2.79	006
f	2.39	007
f	2.10	008
f	1.86	009
F	1.68	0010
f	1.52	0011
tf	1.39	0012
tf	1.29	0013

L'examen de ce tableau nous indique que le composé le plus riche de formule idéale $\text{C}_{12,6}\text{AuCl}_3$ appartient au 1er stade avec une



une dilatation calculée de 103% en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues par dilatométrie.

Le tableau suivant compare les résultats donnés par thermogravimétrie, dilatométrie et diffraction des RX.

Composé	I_c (Å) mesurée aux RX	dilatation calculée %	dilatation mesurée	stade
$C_{12,6}AuCl_3$	6,80	103	$103 \pm 3\%$	1er
$C_{25,2}AuCl_2$	10,15	51,5	$52 \pm 3\%$	2ème
$C_{37,8}AuCl_3$	13,50	34,5		3ème
$C_{50,4}AuCl_3$	16,85	25,7		4ème

Remarque : 6,80 Å est une valeur anormalement faible, comparée à celles trouvées dans les combinaisons graphite - halogénures métalliques dont certaines sont rassemblées dans le tableau suivant.

Chlorures insérés	atomes de carbone par mole de réac- tif inséré pour un 1er stade	d_1 (Å)
$AlCl_3$	8,9 - 10,2	9,54
$GaCl_3$	9,5	9,46
$FeCl_3$	5,2 - 9	9,40
$InCl_3$	9 (?)	9,48

Les seules hypothèses en accord avec ces données seraient :

$(6,80 \times 2) = 13,60$ Å pour un premier stade ou 13,60 Å pour un deuxième stade.

Or, aucune de ces hypothèses ne vérifie ni les données aux Rayons X, ni les variations dilatométriques d'un stade à l'autre.

L'insertion de AuCl_3 dans le graphite donnerait donc des résultats particuliers.

La distance interplanaire des composés graphite - Cl_2 a été déduite des mesures dilatométriques effectuées par JUZA (5). On peut admettre qu'elle est voisine de $6,70 \text{ \AA}$.

La similitude entre cette valeur et celle des composés graphite - AuCl_3 nous a amené à penser que AuCl_3 pouvait être inséré sous forme de molécules Au_2Cl_6 planes, d'ailleurs mises en évidence dans la vapeur par les mesures de densité de gaz effectuées par FISCHER (6).

La comparaison des rapports des intensités $\frac{I_{001}}{I_{001}}$ (la plus forte) calculés pour un premier stade aux mêmes rapports déterminés pour le même stade sur un diagramme au compteur en réflexion ($K_\alpha \text{ Cu}$) vérifie cette hypothèse de manière satisfaisante.

1er stade en $\text{C}_{12}\text{AuCl}_3$ avec $I_c = 6,80 \text{ \AA}$

1	—————	+ 1	
I_c	-----	+ 0,5	1 Au - 3 Cl
0	—————	0	12 C
	-----	- 0,5	
	—————	- 1	1 Au - 3 Cl

Nous avons donc :

$$F_{hkl} = 2 \left[\sum f_n \cos 2\pi (hx + ky + lz) \right]$$

$$\text{par suite : } F_{001} = 2 \left[\sum f_n \cos (2\pi \cdot 1z) \right]$$

Soit après développement :

$$F_{001} = 2 \left[12f_c \cos (2\pi \cdot 1z) \right] + 2 \left[3f_{Cl} \cos (2\pi \cdot 1z) \right]$$

$$+ 2 \left[f_{Au} \cos (2\pi \cdot 1z) \right]$$

$$F_{001} = 24 f_c - 6 f_{Cl} - 2 f_{Au}$$

$$F_{002} = 24 f_c + 6 f_{Cl} + 2 f_{Au}$$

$$F_{003} = 24 f_c - 6 f_{Cl} - 2 f_{Au}$$

$$F_{004} = 24 f_c + 6 f_{Cl} + 2 f_{Au}$$

$$F_{005} = 24 f_c - 6 f_{Cl} - 2 f_{Au}$$

$$F_{006} = 24 f_c + 6 f_{Cl} + 2 f_{Au}$$

L'intensité d'un faisceau diffracté est donnée par la formule :

$$I = k I_o \cdot D \cdot A \cdot LP \cdot F_{hkl}^2 \cdot n$$

n = facteur de multiplicité des plans hkl

D, le coefficient de température et A, le facteur d'absorption sont supposés constants. Finalement, la seule correction effectuée est la correction de Lorentz-Polarisation (LP)

$$LP = \frac{1}{\sin 2\theta} \times \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

α = (angle de réflexion du monochromateur K_{α_1} Cu)

θ = angle de BRAGG

$$\text{d'où } I_{001} \approx F_{001}^2 \cdot LP$$

<u>Famille 001</u>		<u>Intensités</u>	
<u>hkl</u>	<u>θ observé</u>	<u>calculées</u>	<u>observées</u>
001	6°51	26	14
002	13°08	100	100
003	19°83	7,5	8
004	26°87	20	34
005	34°40	3,3	3,6
006	42°66	9,2	10,4

e) Insertion dans les matériaux carbonés autres que le graphite naturel

L'insertion du trichlorure d'or vapeur peut être réalisée dans des carbones graphitisés d'origine variée et aboutit à des produits comparables à ceux obtenus avec le graphite naturel de Ceylan.

Le graphite artificiel (LZ - KS 02, $\phi < 2 \mu$) préparés vers 3000°C par la société LONZA (Suisse) conduit à des produits bleus aussi riches en trichlorure ($\frac{\Delta m}{m_o} = 215\%$) que les composés graphite - AuCl_3 du 1er stade.

Dans les carbones tendres non graphitisés, les prises de poids peuvent atteindre des valeurs parfois élevées, sans doute à cause d'une adsorption superficielle assez importante. Dans les carbones durs, l'insertion n'a pas lieu.

Les noirs de carbones graphitisés à haute température (3000°C) et les fibres provenant de polyacrylonitrile recuites vers 3000°C fixent des quantités de trichlorure nettement inférieures à 200%. Pourtant ces noirs de carbone et ces fibres insérés ont la couleur bleue caractéristique du 1er stade.

Matériau carboné	Granulométrie	$\frac{\Delta m}{m_o}$ (%)	Couleur
Graphite artificiel LZ - KS 02	$\phi < 2 \mu$	215	bleu foncé
Coke d'anthracène HTT = 900°C	$\phi < 80 \mu$	140	noir
Coke de pétrole HTT = 1250°C	$\phi < 40 \mu$	200	bleu foncé
Coke de pétrole HTT = 1650°C	$\phi < 100 \mu$	180	bleu foncé
Carbon black Sterling MTG 3000°C	$\phi < 1 \mu$	140	bleu
Fibres AG 18	$\phi < 10 \mu$	100	bleu

Le test d'exfoliation est toujours négatif. Ceci n'est pas surprenant car d'une part les granulométries des matériaux carbo-

nés sont fines et d'autre part les "domaines graphités" existant dans les carbones tendres ou les fibres AG sont souvent de faibles dimensions.

1 - 5 - COMPOSES GRAPHITE - AuBr_3

a) Préparation

- Action du tribromure d'or vapeur

Le brome liquide attaque l'or métallique en poudre pour donner dès la température ambiante le tribromure AuBr_3 . C'est un solide noir peu hygroscopique, mais qui se dissocie sous vide dès 150°C en brome et or.

L'action du tribromure vapeur sur le graphite à des températures comprises entre 120° et 150°C conduit à des prises de masse inférieures à 15% même en présence de brome en excès. L'exfoliation peu visible sur les poudres est très faible sur les pyrographites.

- Action du tribromure d'or en solution dans le brome

Des morceaux de pyrographite sont maintenus plusieurs jours en tube scellé dans une solution de tribromure en excès dans le brome liquide (cf. 1 - 2 - e). La température de réaction (de 90° à 140°C) est limitée par la dissociation des composés au brome et par les très fortes pressions régnant à l'intérieur des tubes. Après réaction, les échantillons laissés à l'air perdent une grande quantité de brome sans s'exfolier et se clivent très facilement contrairement aux produits préparés avec AuCl_3 . L'exfoliation brutale de ces produits laisse apparaître des particules jaunes d'or sur les feuillets éclatés.

b) Données gravimétriques et structurales

Après désorption complète du brome, les pyrographites sont pesés et les formules des produits obtenus sont établies en supposant le rapport atomique $\frac{\text{Br}}{\text{Au}}$ égal à 3. Aucune analyse chimique n'a été faite étant donné le caractère aléatoire de la préparation de ces produits.

T_R °C	Temps	$\frac{\Delta m}{m_O}$ (%)	I_C observé	Couleur	Formule
90°	1 mois	174	6,90+ε10,25	bleu	$C_{21} AuBr_3$
120°	15 jours	110	10,25	noir	$C_{33} AuBr_3$
140°	1 mois	154	6,90 + 10,25	bleu noir	$C_{24} AuBr_3$
140°	2 mois	184	6,90	bleu	$C_{20} AuBr_3$

Le tableau précédent montre que l'insertion de $AuBr_3$ dans le brome liquide s'effectue lentement dans un large domaine de température et conduit souvent à des mélanges de phases.

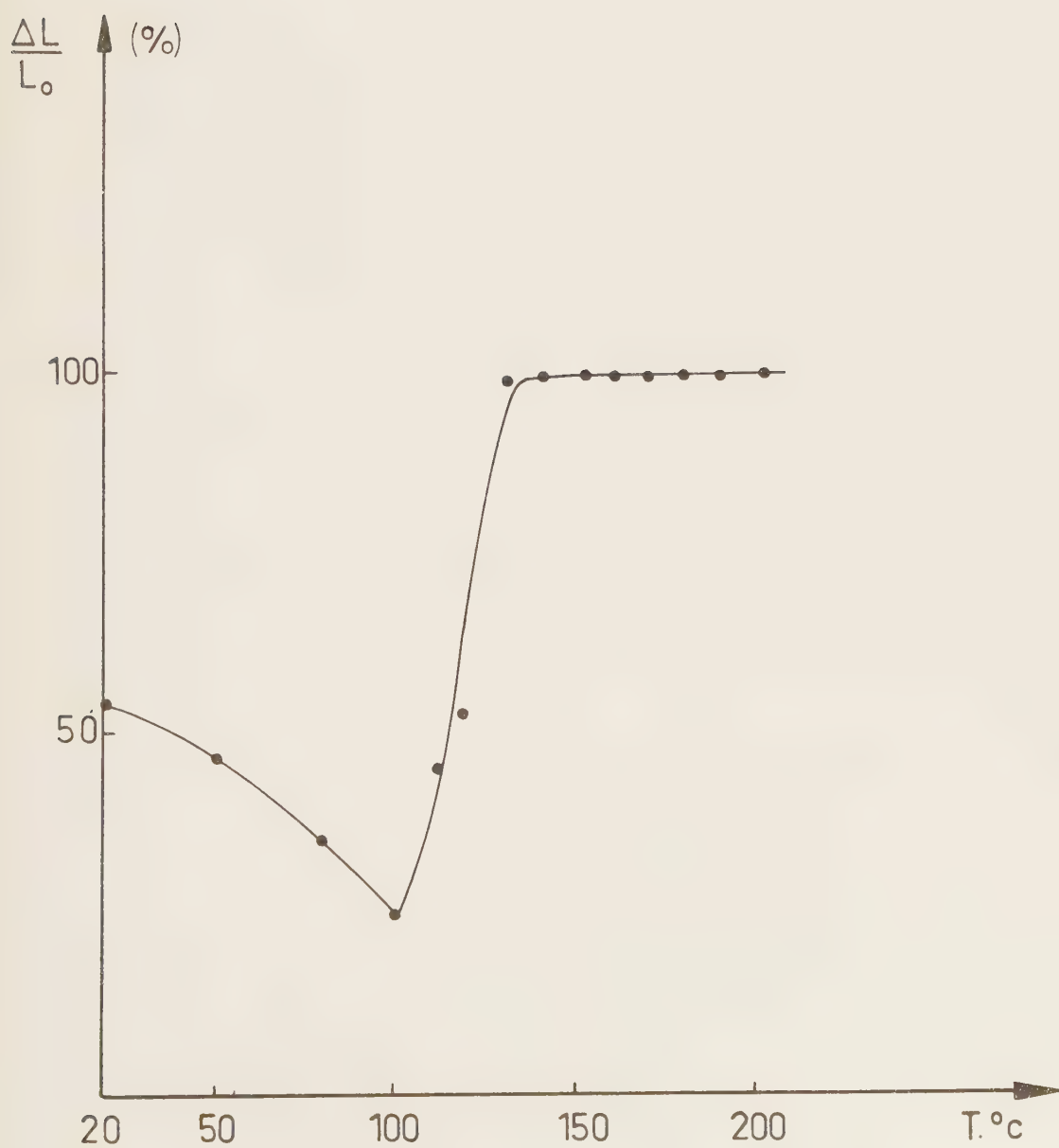
On peut admettre que le composé en $C_{33} AuBr_3$ avec une période d'identité unique de 10,25 Å est du 2ème stade par analogie avec ceux du système graphite - $AuCl_3$ ($I_C = 10,15$ Å). La composition limite en $C_{20} AuBr_3$ ($I_C = 6,90$ Å) du 1er stade n'a pu être dépassée.

La courbe de dilatation d'un pyrographite montre la sorption et la désorption du brome liquide jusque 100°C et confirme la dilatation maximale ($\frac{\Delta l}{l_0} = 105\%$) qui correspond à un composé du 1er stade avec une période d'identité de 6,90 Å.

Remarque

Plusieurs similitudes nous font admettre que, tout comme le trichlorure, le tribromure d'or s'insère à l'état de molécules planes Au_2Br_6 (7).

Dilatation d'un pyrographite dans une solution
de tribromure d'or dans le brome



- la correspondance assez étroite des intensités relatives des réflexions 001 observées sur des composés de même stade.

001	C ₁₂ AuCl ₃	C ₂₀ AuBr ₃
001	14	7
002	100	100
003	8	6
004	34	25
005	3,6	2,4

001	C ₂₅ AuCl ₃	C ₃₃ AuBr ₃
001	8,3	4
002	12,5	6,5
003	100	100
004	10	3
005	9	4

- l'équivalence entre les distances interplanaires déterminées pour les halogénures d'or (soient 6,90 Å pour AuBr₃ et 6,80 Å pour AuCl₃) et celles relatives aux composés du graphite avec les halogènes correspondants (soient 7,05 Å pour les composés du brome valeur mesurée aux rayons X par RÜDORFF (8) et 6,70 Å pour les composés du chlore (5)).

Les halogènes par leur taille définissent donc la distance interplanare des composés obtenus.

- l'augmentation des distances interplanaires généralement observées dans les composés du graphite avec les trichlorures et les tribromures métalliques (9)

Métal	Al	Ga	Au
MBr ₃	10,20	10,22	6,80
MCl ₃	9,54	9,56	6,90

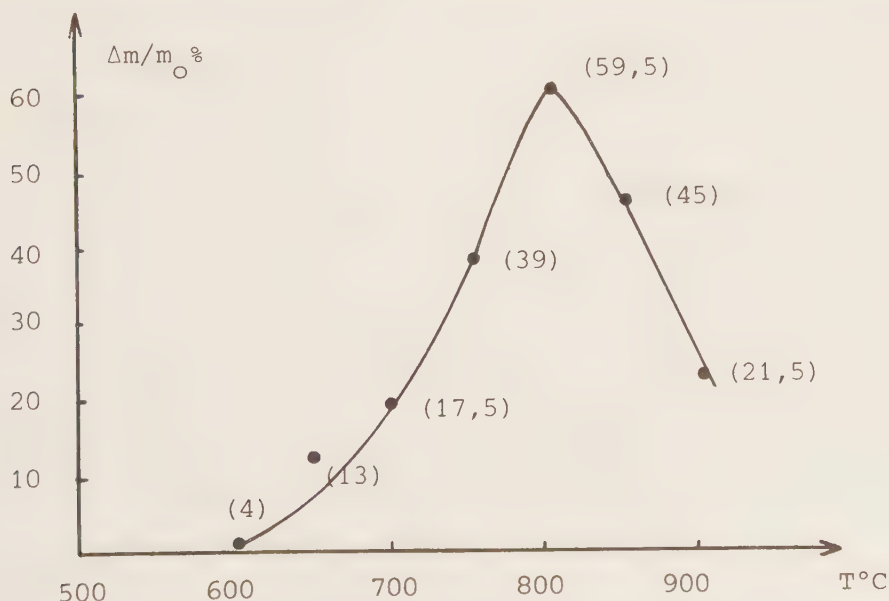
1 - 6 - SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES COMPOSÉS GRAPHITE - CrCl_3

Signalée par CROFT (2), l'insertion du trichlorure de chrome a été étudiée au laboratoire par LEPARLIER (3). Notre travail a eu pour but de confirmer et d'améliorer les connaissances du système graphite - CrCl_3 .

a) Recherche des conditions optimales d'insertion

Difficile parce que réalisée à des températures supérieures à 600°C , cette étude exige l'emploi de réacteurs en silice et nécessite des précautions particulières notamment à l'ouverture des tubes à cause des fortes pressions régnant à l'intérieur. En effet, les traces d'humidité qui donneront de l'acide chlorhydrique ou le chlore en excès sont souvent à l'origine des explosions qui se produisent lors du chauffage.

- L'action directe de la vapeur de CrCl_3 sur du graphite naturel de Ceylan ($250 < \phi < 500 \mu$) a été étudiée dans un domaine de température allant de 600° à 900°C . Selon la méthode décrite en 1-2 a, une quantité connue de graphite est chauffée en tube scellé en présence de trichlorure pendant une semaine. Ainsi l'halogénure en excès est séparé du composé formé. Les gains de poids rassemblés sur le graphique suivant indiquent une température optimale de réaction vers 800°C .



Aux températures inférieures à 800°C et supérieures à 600°C, l'augmentation de la tension de vapeur de l'halogénure favorise la réaction. Au-dessus de 800°C, le chlorure commence à se dissocier ($\text{CrCl}_3 \rightleftharpoons \text{CrCl}_2 + 1/2\text{Cl}_2$) et l'insertion devient difficile.

La présence de chlore libre ($\text{PCl}_2 = 1$ atmosphère à 25°C) évite la formation de dichlorure sans toutefois accroître la quantité de trichlorure fixé.

GROSS (4) signale un phénomène identique pour des températures allant de 200 à 600°C lorsqu'il étudie l'insertion de CuCl_2 dans le graphite.

- L'action du chlore en tube scellé (1-2 c) sur un mélange pulvérulent graphite - chrome porté à 800°C ne permet pas de dépasser des prises de masse de 35% et aboutit souvent à des produits exfoliés.

A 800°C et en présence d'un excès de chlore (cf. 1-2 a), la réaction est fortement influencée par la granulométrie du graphite utilisé :

- les poudres fines ($\phi < 40 \mu$) conduisent à des produits pris en masse, le réactif étant adsorbé en quantité importante sur la périphérie des grains. Ces agglomérats s'hydratent fortement à l'air et perdent par lavage à l'acide chlorhydrique dilué une importante partie du réactif adsorbé.

- les paillettes de 250 à 500 μ de diamètre permettent d'obtenir des produits riches ne présentant aucun excès de CrCl_3 et ne nécessitant aucun lavage. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des paillettes de graphite naturel de 1 à 2 mm de diamètre ($\frac{\Delta m}{m_0} \approx 63\%$)

- les graphites pyrolytiques ne fixent que de très faibles quantités de chlorure ($\frac{\Delta m}{m_0} < 10\%$).

Les produits noirs obtenus sur des paillettes ne dégagent aucune odeur de chlore et paraissent inaltérables à l'air. L'hydratation ne dépasse pas 2,5 % en poids pour les plus grosses paillettes ($1 < \phi < 2 \text{ mm}$) et 9 % pour les poudres fines ($\phi < 40 \mu$) après 48 heures.

b) Composition des produits

Le rapport molaire $\frac{Cl}{Cr}$ déduit des analyses effectuées par LEPARLIER (3) et compris entre 2,98 et 3,08 admet pour valeur moyenne 3,04, ce qui correspond assez bien aux résultats trouvés dans le cas de l'or.

$\frac{\Delta m}{m_o}$	63	59,5	47,5	45,5	44	41,5	37,4
$\frac{Cl}{C_r}$	3,05	3,01	3,08	3,08	2,98	3,06	3,05

Si l'on admet que le trichlorure de chrome s'insère à l'état pur, le produit le plus riche que nous ayons obtenu peut être formulé $C_{21}CrCl_3$ ($\frac{\Delta m}{m_o} = 63\%$).

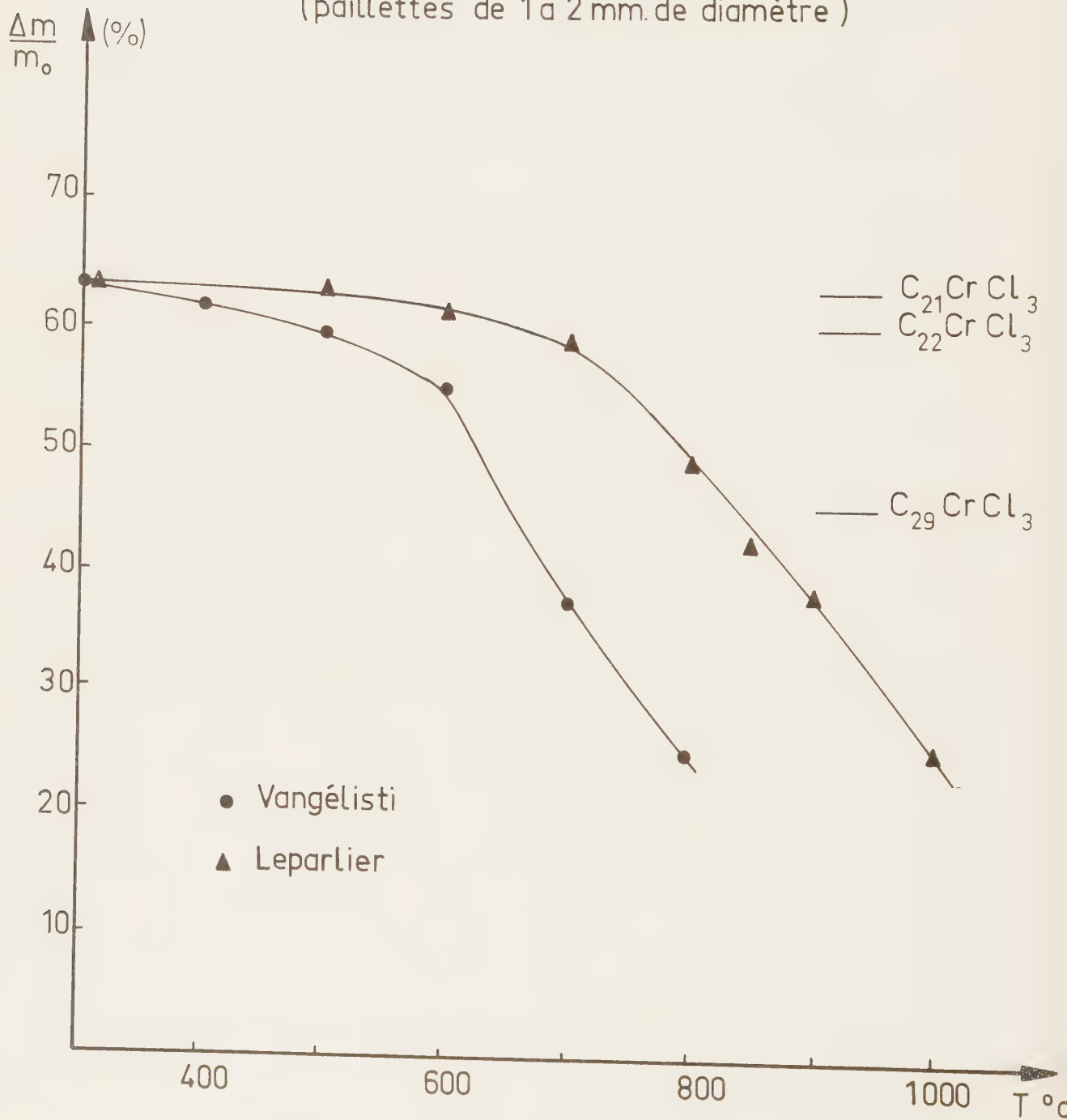
c) Stabilité thermique

Cette étude s'avère particulièrement difficile, car elle nécessiterait de porter l'ensemble de la balance Mac Bain à des températures voisines de 800°C.

Nous nous sommes contentés d'effectuer une *désorption sous vide* d'un composé riche $C_{22}CrCl_3$ ($1 < \phi < 2$ mm) placé dans une balance entièrement en silice, dont la zone contenant l'échantillon est portée progressivement à 800°C, et de comparer nos résultats à ceux que LEPARLIER obtient par désorption sous vide d'un composé voisin, $C_{21}CrCl_3$ ($1 < \phi < 2$ mm). L'examen de ces courbes peu concordantes, obtenues dans des conditions difficiles montre cependant que ces composés graphite - $CrCl_3$ chauffés sous vide à 600°C ne perdent que 2 à 7% de leur poids et peuvent dans les mêmes conditions à 800°C, retenir au minimum 25% de leur poids en $CrCl_3$. Cet écart à la stabilité thermique lors de la dissociation peut s'expliquer par le fait que les produits utilisés par LEPARLIER (3) sont toujours des produits lavés puis séchés sous vide. Selon GROSS (4), l'attaque du solvant se ferait sur le chlorure inséré au bord des feuillets et provoquerait après désorption sous vide un blocage par rabattement de ceux-ci.

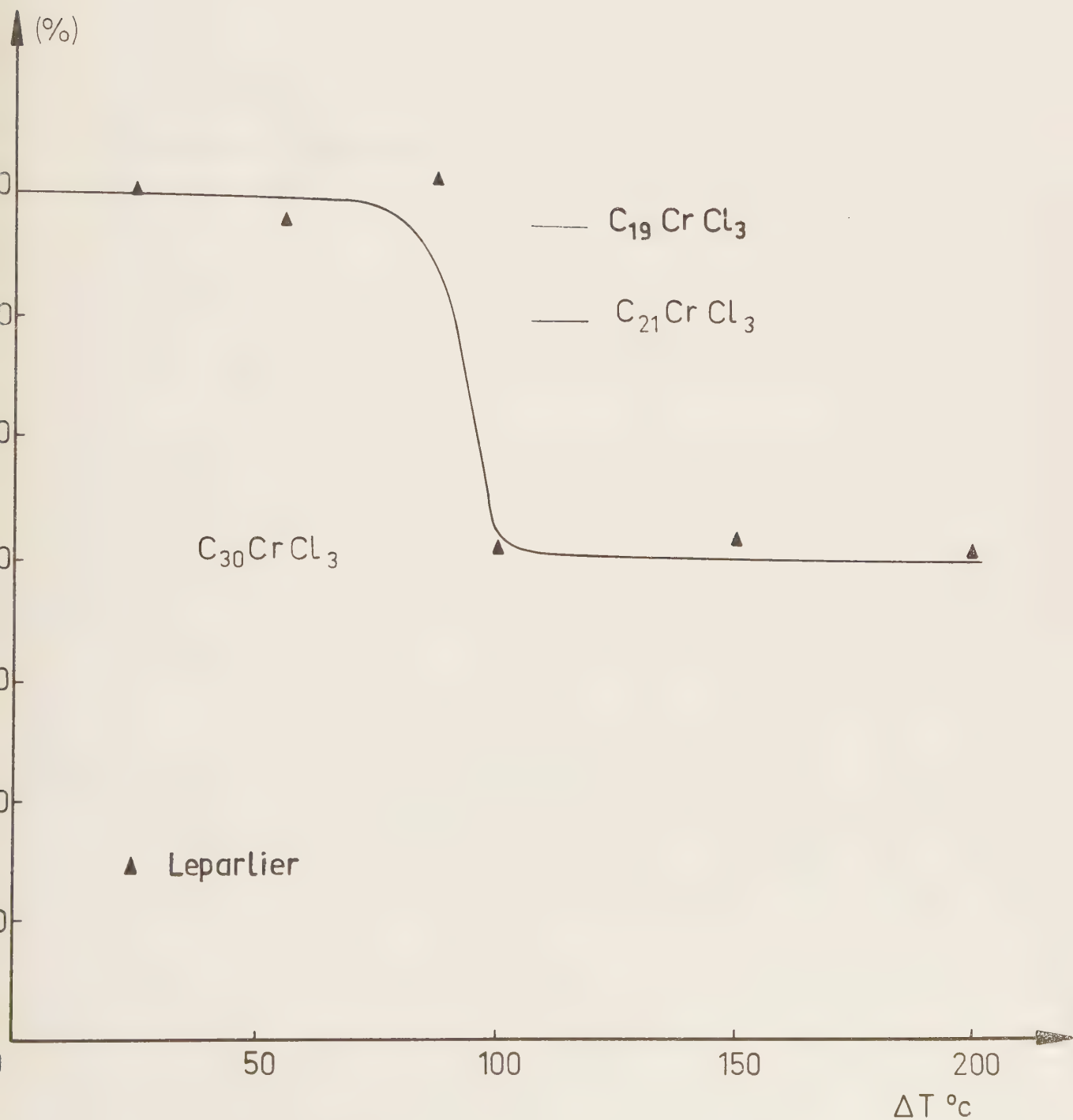
Une isobare de désorption tracée point par point par LEPARLIER (3) selon la méthode du tube à 2 boules d'un composé $C_{19}CrCl_3$ indique la grande stabilité du composé voisin de $C_{30}CrCl_3$.

Courbes de désorption de $C_{21}CrCl_3$ et de $C_{22}CrCl_3$
 dans le vide
 (paillettes de 1 à 2 mm. de diamètre)



Courbe isobare de désorption de $C_{19}CrCl_3$

$T^\circ \text{réactif} = 800^\circ C$



d) Données structurales

Les mesures dilatométriques rendues impossible par la non réactivité des graphites pyrolytiques, les études aux rayons X des produits graphite - CrCl_3 se sont avérées indispensables d'autant que les résultats présentés par LEPARLIER (3) dans ce domaine révèlent dans tous les cas, même pour des composés plus riches ($\text{C}_{19}\text{CrCl}_3$) que les nôtres, la présence de graphite. L'impossibilité d'obtenir des produits riches avec les pyrographites, des produits non pollués avec les poudres de faible granulométrie nous oblige à utiliser des composés préparés à partir de paillettes de graphite naturel de diamètre variant entre 250 μ et 2 mm : l'insertion du trichlorure vapeur ayant été effectuée en présence d'un excès de chlore libre.

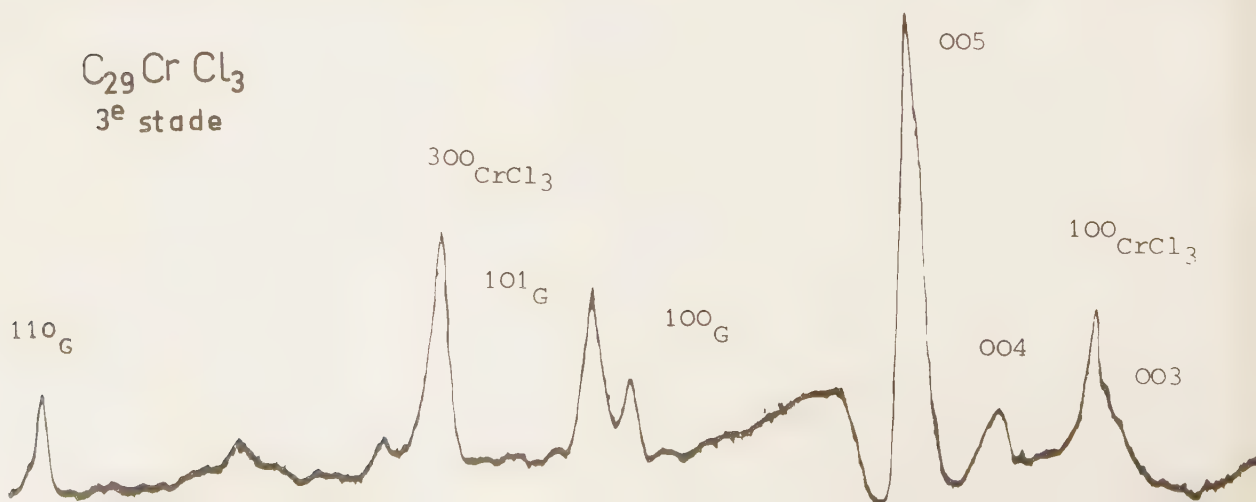
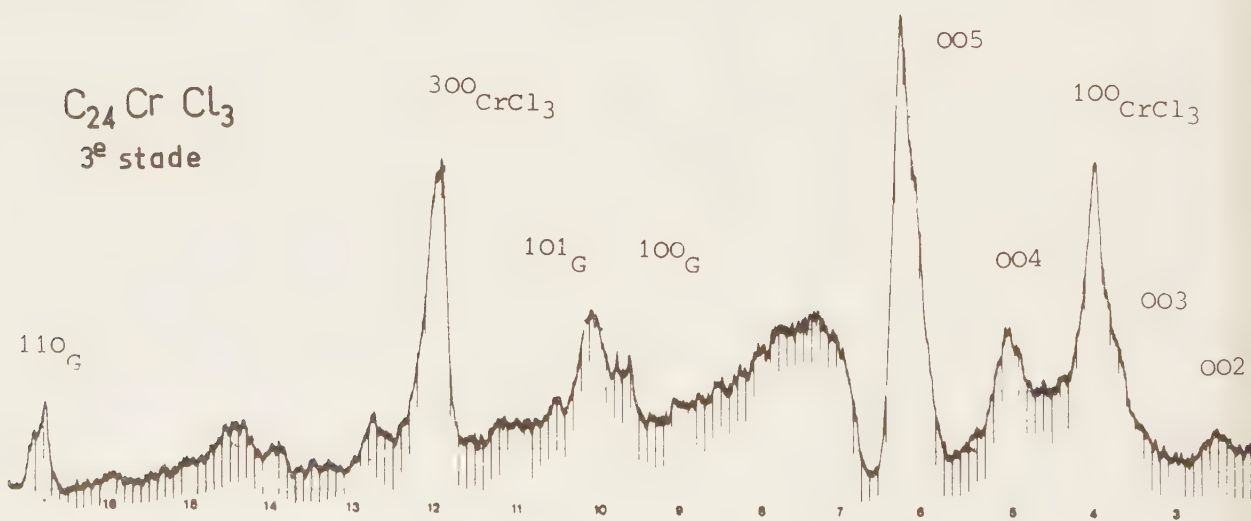
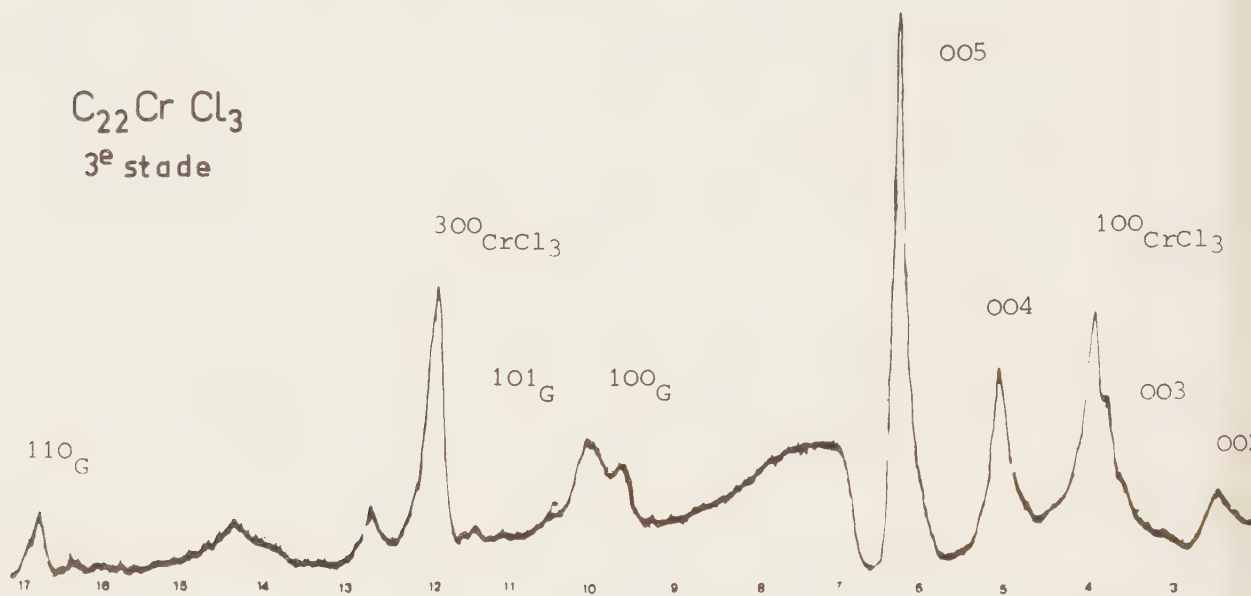
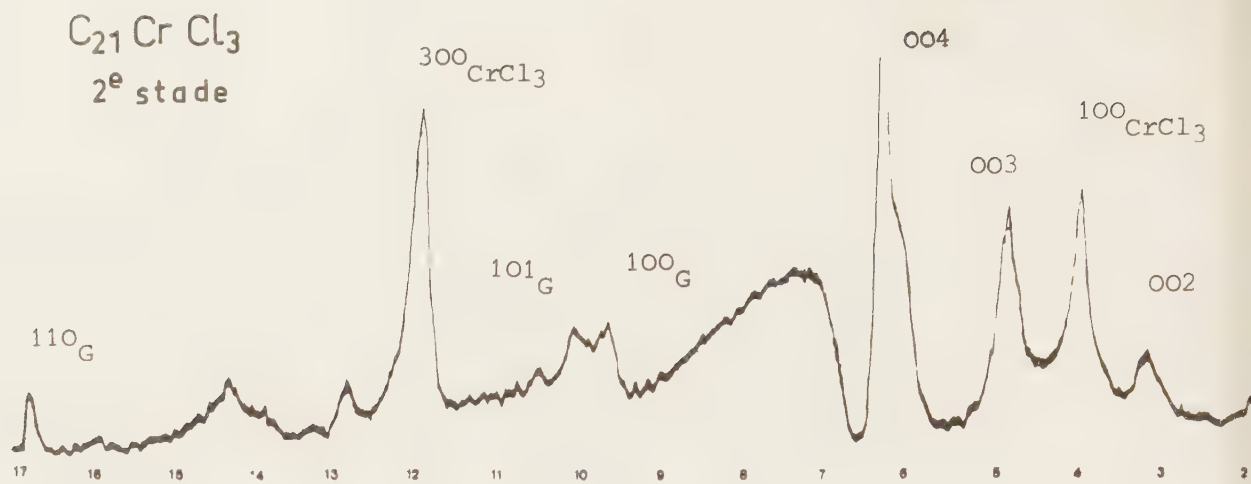
Seuls des diffractogrammes au compteur en réflexion (CuK_α) ou en transmission (MoK_α) (cf. 1-3-d) seront donc réalisés sur des produits de composition variant entre $\text{C}_{21}\text{CrCl}_3$ et $\text{C}_{29}\text{CrCl}_3$.

Les réflexions observées sur les diagrammes de quatre de ces composés sont mentionnées dans le tableau suivant à l'exception de celles correspondant à l'anneau diffus qui apparaît plus particulièrement dans les diagrammes réalisés en transmission (MoK_α). La présence des réflexions $hk0$ caractéristiques du trichlorure libre et la signification de cet anneau diffus étalé entre 7 et 9° seront discutées dans la partie consacrée à l'étude structurale de ces produits.

Les diagrammes réalisés en transmission (MoK_α) sur les composés $\text{C}_{21}\text{CrCl}_3$ ($1 < \phi < 2$ mm), $\text{C}_{22}\text{CrCl}_3$ ($250 < \phi < 500\mu$), $\text{C}_{24}\text{CrCl}_3$ ($250 < \phi < 500$) et $\text{C}_{29}\text{CrCl}_3$ ($250 < \phi < 500\mu$) ont été reproduits à la page 40.

$C_{21}CrCl_3$						$C_{22}CrCl_3$					
CuK_{α}			$M_{O\alpha} K_{\alpha}$			CuK_{α}			$M_{O\alpha} K_{\alpha}$		
$d(\text{\AA})$	I	001	$d(\text{\AA})$	I	001	$d(\text{\AA})$	I	001	$d(\text{\AA})$	I	001
12,80	f	001	13,54	f	001	8,13	tf	002	8,13	f	002
6,23	f	002	6,35	tf	002				5,35	f	003
5,00	tf	100 _{CrCl₃}	5,14	mf	100 _{CrCl₃}	5,27	f	003	5,16	mF	100 _{CrCl₃}
4,14	mf	003	4,18	mf	003 ₃	3,94	mF	004	4,06	mF	004 ₃
3,29	F					3,23	TF	005	3,23	TF	005
3,18	TF	004	3,20	F	004						
2,12	tf	100 _G	2,12	f	100 _G	2,12	tf	101 _G	2,12	tf	100 _G
2,02	tf	101 _G	2,02	f	101 _G	2,02	tf	008 _G	2,02	tf	008 _G
1,80	tf	007 _G									
1,71	f	300 _{CrCl₃}	1,70	F	300 _{CrCl₃}	1,70	f	300 _{CrCl₃}	1,70	F	300 _{CrCl₃}
1,59	tf	008	1,60	f	008 ₃	1,60	TF	0010 ₃	1,60	f	0010 ₃

$C_{24}CrCl_3$						$C_{29}CrCl_3$					
CuK_{α}			$M_{O\alpha} K_{\alpha}$			CuK_{α}			$M_{O\alpha} K_{\alpha}$		
$d(\text{\AA})$	I	001	$d(\text{\AA})$	I	001	$d(\text{\AA})$	I	001	$d(\text{\AA})$	I	001
15,76	f	001				7,13	f	002	5,49	f	003
7,82	f	002	8,13	f	002				5,21	mF	100 _{CrCl₃}
5,27	f	003	5,35	f	003	4,92	f				
5,10	f	100 _{CrCl₃}	5,08	mf	100 _{CrCl₃}	3,86	mf	004	3,87	f	004 ₃
3,94	mF	004 ₃	4,06	f	004 ₃	3,35	mf	200 _G	3,35	f	200 _G
3,20	F	005	3,22	F	005	3,25	mf	005	3,23	F	005
						2,79	f	006			
2,12	tf	100 _G	2,12	tf	100 _G	2,12	f	100 _G	2,12	f	100 _G
2,02	tf	101 _G	2,02	f	101 _G	2,02	f	101 _G	2,02	f	101 _G
1,70	f	300 _{CrCl₃}	1,70	mF	300 _{CrCl₃}	1,71	f		1,70	mF	300 _{CrCl₃}
1,60	f	0010 ₃	1,60	f	0010 ₃	1,60	f	0010	1,60	f	0010 ₃



L'étude des seules raies 001 montre que les produits de composition comprise entre $C_{22}CrCl_3$ et $C_{29}CrCl_3$ comportent une série de réflexions dont la période d'identité moyenne est de $16,15 \text{ \AA}$. La quantité de graphite libre, nulle pour $C_{22}CrCl_3$ est assez importante pour $C_{29}CrCl_3$. Les produits plus riches de formule brute $C_{21}CrCl_3$ comportent une nouvelle série de raies qui indexées comme 001 correspondent à une période d'identité de $12,80 \text{ \AA}$.

Les produits plus pauvres que $C_{29}CrCl_3$ contiennent une quantité importante de graphite et le nombre très faible des réflexions observées ne permet pas de les indexer de façon sûre. Il semble toutefois que $C_{29}CrCl_3$ soit la composition limite inférieure de la série à $16,15 \text{ \AA}$.

A l'état libre, $CrCl_3$ possède une structure lamellaire formée de 3 feuillets, chacun d'entre eux étant constitué par une couche plane d'atomes de chrome encadrée par deux couches d'atomes de chlore. Si l'on admet que dans les composés du premier stade, chaque intervalle entre les couches carbonées est occupé par un feuillet de trichlorure de chrome inséré, on s'aperçoit que l'équidistance hypothétique de $9,45 \text{ \AA}$ du 1er stade (généralement observée avec les halogénures métalliques sauf pour les tribromure et trichlorure d'or) est très voisine de la somme ($9,15 \text{ \AA}$) de l'épaisseur d'un feuillet graphitique ($3,35 \text{ \AA}$) et d'un feuillet de chrome ($\frac{17,40}{3} = 5,80 \text{ \AA}$). Il est alors logique d'admettre que, la période d'identité de $16,15 \text{ \AA}$ correspond à un troisième stade ($9,45 + 2 \times 3,35 \text{ \AA}$) de composition C_{22} à $C_{29}CrCl_3$ dont la limite inférieure est très voisine de $C_{30}CrCl_3$ mentionné sur la courbe isobare de désorption effectuée par LEPARLIER (3).

Le composé en $C_{21}CrCl_3$ de période d'identité $12,80 \text{ \AA}$ ($9,45 + 3,35 \text{ \AA}$) appartient alors au 2ème stade.

Remarque

La notion de "stade pur" caractérisé par des réflexions 001 fines et intenses reste très discutable notamment dans le cas

des composés graphite - CrCl_3 .

En effet, comme nous le verrons dans la partie consacrée à l'étude structurale de ces produits, les réflexions 00l observées sont généralement diffuses et élargies.

METZ et HOHLWEIN (10) expliquent ces mêmes anomalies observées sur les diagrammes X réalisées sur des composés graphite - FeCl_3 par des "structures désordonnées" qui sont remplacées par des "stades purs", si l'insertion de l'halogénure vapeur dans le graphite s'effectue en présence de faibles quantités de chlore, de brome, d'oxygène ou de vapeur d'eau.

Dans le cas du trichlorure de chrome, nos essais effectués en présence de chlore ou de vapeur d'eau, n'ont jamais abouti à des produits présentant des réflexions 00l parfaites.

1 - 7 - SYSTEME GRAPHITE - CHROME - BROME

Le tribromure de chrome est préparé par action du brome sur le métal chauffé à 750°C . Sa tension de vapeur augmente entre 600 et 800°C , où la dissociation du tribromure est prépondérante.

Son insertion dans le graphite n'a pas encore été tentée.

Nous l'avons recherchée :

- par action de la vapeur de CrBr_3 sur du graphite naturel en paillettes ($250 < \varnothing < 500\mu$) à des températures comprises entre 600 et 800°C . Les gains de poids obtenus après réaction ne dépassent pas 8% et disparaissent après lavage. Le test d'exfoliation est négatif et les diagrammes X ne présentent que les réflexions du graphite

- par action d'une solution du tribromure dans le brome liquide sur des échantillons de pyrographite à des températures variant entre 90 et 140°C . Les produits qui s'exfolient généralement à l'air laissent échapper de grandes quantités de brome et révèlent

après désorption des prises de masse faibles (5 à 10%) compatibles avec un composé résiduel du brome.

1 - 8 - COMPOSES GRAPHITE - FeCl₃

Le système graphite - FeCl₃ a fait l'objet de nombreuses études. Dès 1932, THIELE (1) signale l'insertion du chlorure ferrique dans le graphite. Quelques années plus tard, RÜDORFF et ses élèves (11) définissent la stoechiométrie, la stabilité thermique et les données cristallographiques de ces composés. A notre laboratoire, GROSS (4) entreprendra une sérieuse étude de leur composition et de leur réduction.

Nous rappellerons simplement les données de la littérature concernant le système graphite - FeCl₃.

Stade	Composition	Stabilité thermique	$I_c^{\circ}(\text{\AA})$	Rapport molaire $\frac{Cl}{Fe}$
1	C ₅ à C ₉ FeCl ₃	180-300°C	9,40 Å	2,98-3,2
2	C ₁₉ FeCl ₃		12,75 Å	
3	C ₂₃ à C ₃₀ FeCl ₃	325-400°C	16,10 Å	

Les structures lamellaires à 3 feuillets semblables pour les trichlorures de fer ($c = 17,40 \text{ Å}$) et de chrome ($c = 17,40 \text{ Å}$) s'accordent bien avec les périodes d'identité choisies pour les composés du graphite avec le trichlorure de chrome appartenant au 2ème ou au 3ème stade.

Si les compositions limites de ces stades correspondent assez bien dans les combinaisons graphite - FeCl₃ et graphite - CrCl₃, les composés du 1er stade (C₅ à C₉) paraissent impossible à obtenir

pour CrCl_3 . Seules des raisons thermodynamiques peuvent expliquer ce phénomène, car les encombrements stériques de trichlorures insérés sont quasiment identiques.

1 - 9 - SYSTEME GRAPHITE - FER - BROME

Le tribromure ferrique obtenu par action de brome liquide sur le fer dès l'ambiante est hygroscopique et très instable. Chauffé au-dessus de 50°C , il libère son brome. Sa vapeur détectable au-dessus de 140°C , se dissocie totalement en fer et brome vers 175°C .

Depuis les quelques essais de STUMP (12) qui prétend obtenir l'insertion de la vapeur de tribromure ferrique en présence de brome en excès, aucun autre travail n'a été réalisé.

Par analogie avec le système graphite - AuBr_3 (faible insertion du tribromure en phase vapeur), on pouvait penser obtenir des produits plus riches lorsqu'on fait agir sur des échantillons de pyrographite une solution de tribromure dans le brome à des températures variant de 90 à 150°C .

Mais, tous les échantillons obtenus, lorsqu'ils ne sont pas exfoliés laissent échapper une grande quantité de brome et les gains de poids observés après désorption sont négligeables.

Or un travail précédent (9) nous a montré que seuls les bromures s'insérant faiblement à l'état de vapeur conduisent en solution dans l'halogène à des produits très riches (AlBr_3 , GaBr_3 et AuBr_3). Ceci nous permet d'infirmer en toute logique les résultats avancés par STUMP. (12)

1 - 10 - CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Depuis les travaux de CROFT (2), on pensait généralement que la plupart des combinaisons du graphite avec les halogénures métalliques avaient été mises en évidence, à défaut d'être caractérisées avec précision.

Notre travail qui a permis d'établir la "fiche d'identité" et de définir les domaines de stabilité thermique des composés graphite - AuCl_3 et graphite - CrCl_3 révèle en outre des combinaisons nouvelles graphite - AuBr_3 obtenues par action d'une solution de tribromure d'or dans le brome liquide. Le petit nombre de ces combinaisons graphite - bromures métalliques (9) montre que l'insertion directe des bromures est moins générale que celle des chlorures : l'insertion des iodures (9) métalliques n'ayant pu être réalisée au cours des essais méthodiques poursuivis dans le cadre d'une thèse de 3ème cycle (*).

Cette évolution est probablement liée à l'électronégativité des halogènes : à l'heure actuelle, la synthèse des combinaisons graphite - fluorures métalliques se développe rapidement.

Nos résultats mettent en évidence la stabilité thermique relativement grande des produits graphite - CrCl_3 et permettent de faire quelques remarques :

- les mesures du rapport molaire halogène - métal effectuées par DZURUS et HENIG (13), RÜDORFF (11) et GROSS (4) ont fait admettre la présence d'halogène en excès dans la plupart des composés connus. Nos résultats tendraient à démontrer que dans certains cas, l'halogénure s'insère seul.

- Pour des raisons de symétrie et d'affinité électronique, on pensait généralement que dans tous les composés d'insertion du graphite avec les halogénures métalliques, les couches insérées sont constituées d'un plan d'atomes métalliques compris entre deux plans d'atomes d'halogènes. Nos résultats ont révélé deux exceptions à cette règle. En effet, dans les combinaisons graphite - AuCl_3 et graphite - AuBr_3 , les trihalogénures d'or sont insérés à l'état de couches monoatomiques se rapprochant ainsi beaucoup plus des composés du graphite avec les halogènes ou encore avec les métaux alcalins.

(*) R. VANGELISTI, Thèse de 3ème cycle, NANCY, 1972

DEUXIEME PARTIE

ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES GRAPHITE - HALOGENURES METALLIQUES

2 - 1 - GENERALITES SUR LA STRUCTURE DES COMPOSES D'INSERTION DU GRAPHITE

La structure du graphite, établie en 1925 par BERNAL (14) et MAUGUIN (15) peut être décrite comme suit : la maille hexagonale, de paramètres $a = 2,461 \text{ \AA}$ et $c = 6,708 \text{ \AA}$, appartient au groupe spatial P_{63}/mmc . Elle comporte 4 atomes qui occupent les positions suivantes :

$$000, \quad \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0, \quad 0 0 \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$$

Mais on peut aussi décrire le graphite comme formé d'un empilement de feuillets plans équidistants de $3,35 \text{ \AA}$. Dans chaque feuillet les atomes de carbone, reliés par des liaisons fortes, sont situés aux noeuds d'un réseau hexagonal "ouvert". Le côté des hexagones est de $1,415 \text{ \AA}$ de sorte que le paramètre de la maille hexagonale plane est de $1,415 \times \sqrt{2} = 2,461 \text{ \AA}$. Les feuillets ont leurs axes $\vec{a}$ parallèles, mais, au lieu d'être situés exactement les uns en face des autres selon une séquence AA..., ils forment une séquence ABAB, dans laquelle un feuillet B est décalé par rapport aux feuillets A adjacents, d'un vecteur égal au côté d'un hexagone.

Ces deux descriptions d'une même structure que l'on pourrait appeler cristallographique et cristallochimique se retrouvent pour les composés d'insertion. Certains d'entre eux (en particulier avec les métaux) possèdent une structure tridimensionnelle qui peut être caractérisée par une maille, un groupe d'espace, des positions atomiques précises. Les méthodes classiques de la radiocristallographie, en particulier l'étude des cristaux uniques au diffractomètre automatique, permettent en principe d'acquérir ces données. Mais en pratique, aucune structure de composé lamellaire n'a été établie ainsi pour des raisons diverses : difficultés liées à la fragilité à l'air de nombreux composés d'insertion ; difficultés d'obtenir des cristaux uniques de perfection suffisante ; enfin, pour certains composés, impossibilité de faire rentrer la description des structures réelles dans les groupes spatiaux : la Nature n'est pas obligée de se conformer aux modèles géométriques des cristallographes.

Dans la pratique, les résultats obtenus jusqu'ici dans l'étude structurale des composés lamellaires résultent de la confrontation de modèles structuraux avec les données de mesures cristallographiques simples. Les modèles sont construits à partir d'un petit nombre d'hypothèses et de données atomiques ou moléculaires relatives aux réactifs insérés.

On peut distinguer dans cette approche "cristallochimique" de la structure trois étapes non entièrement indépendantes :

— la détermination du stade et de la distance interplanaire

Elle suppose la planéité des feuillets carbonés (contrôlable par la présence des réflexions hk0 du graphite dans les diagrammes X) et l'existence d'une séquence ordonnée pour les couches insérées et les feuillets carbonés. La comparaison de la période d'identité I_c pour des stades différents ($I_{c_n} = d_i + (n-1) 3,35 \text{ \AA}$) déterminée à partir des réflexions 001 tirées des diagrammes de poudres ou isolées à l'aide de montages goniométriques (cf. 1-3-d) ou la mesure de l'expansion selon l'axe $\vec{c}$ ($L/L_0 = \frac{d_i + (n-1) 3,35 \text{ \AA}}{n \cdot 3,35 \text{ \AA}}$) donnent les valeurs de la distance interplanaire d_i et du "stade" n des composés.

La connaissance de ces grandeurs, jointe à celle de la composition, a permis d'établir, au cours du chapitre précédent la "fiche d'identité" de divers composés lamellaires.

Cependant, l'hypothèse d'une séquence régulière des couches insérées et des feuillets carbonés n'est qu'une première approximation. L'analyse précise des diagrammes a montré, particulièrement dans le cas des composés graphite - halogénures métalliques (10), l'existence de nombreuses fautes d'empilements. A la limite, le nombre de feuillets séparant deux couches insérées fluctue autour d'une valeur moyenne : le "stade" prend alors une signification statistique.

— la détermination de la structure des couches planes : feuillets carbonés et couches insérées

Les réflexions hk0 présentes sur les diagrammes de diffraction X ou les clichés de microdiffraction des électrons obtenus à l'aide d'un faisceau normal au plan des feuillets fournissent des renseignements sur la structure interne des couches insérées.

— la position respective des couches planes

Pour la plupart des composés d'insertion du graphite, les données cristallographiques simples sont incompatibles avec un désordre tridimensionnel des couches du sous-réseau carboné et des couches du sous-réseau de réactif inséré.

Il est clair, par exemple, que la présence des réflexions hk0 du graphite dans les diagrammes X des composés permet de conclure, non seulement que

les feuillets carbonés ne sont pas modifiés, mais encore qu'ils sont ordonnés entre eux. La structure lubricostratique correspondant à des feuillets parallèles mais translatés parallèlement à eux-mêmes d'une longueur quelconque ou la structure turbostratique correspondant à des plans parallèles tournés d'un angle quelconque, donnent des diagrammes X comportant à la place des réflexions $hk0$ et hkl des "bandes hk " élargies et disymétriques.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées de l'étude des réflexions $hk0$ et hkl du sous-réseau inséré. Les distances angulaires entre les réflexions $hk0$ des deux sous-réseaux permettent de préciser leur orientation (qui est aussi donnée par les diagrammes de diffraction électronique).

Enfin, les diagrammes photographiques obtenus par rotation d'un cristal unique (ou d'un échantillon de pyrographite) autour de l'axe $\vec{c}$ normal aux feuillets permettent de préciser davantage la position relative des deux types de couches. En particulier, la comparaison du paramètre c déduit de ces diagrammes avec la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ renseigne sur les décalages entre feuillets successifs.

En fin de compte, l'étude des réflexions $hk0$ et hkl relatives au sous-réseau carboné et au sous-réseau de réactif inséré et les renseignements apportés par la diffraction des électrons permettront une approche parfois précise de la structure interne des couches planes et de leur disposition respective.

2 - 2 - RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS

Peu de structures des composés d'insertion du graphite avec les halogénures métalliques ont été étudiées jusqu'à présent.

La première étude effectuée à l'aide des rayons X sur les composés graphite - chlorure ferrique est celle de RÜDORFF et SCHULZ (11) (cf. 1-8). COWLEY et IBERS (16) l'ont reprise en mettant en oeuvre à la fois les rayons X (diagrammes de poudres) et la diffraction des électrons. Ces derniers ont montré que les feuillets de trichlorure ferrique inséré conservent leur structure hexagonale de départ et sont orientés sur le réseau graphitique.

Dans les composés graphite - AlCl_3 , RÜDORFF et ZELLER comparant les intensités relatives des réflexions 001 confirment que chaque couche d'halogénure est constituée d'une couche d'atomes de métal encadrée de deux couches d'atomes d'halogène, mais la disposition des atomes dans la couche insérée diffère nettement de celle de l'halogénure libre. Les auteurs suggèrent que le chlorure d'aluminium s'y trouve sous forme de molécules Al_2Cl_6 , ce qui s'accorderait bien avec la densité relativement faible des couches insérées.

Plus récemment, SYME-JOHNSON (18) identifie pour le pentachlorure de molybdène plusieurs phases qui coexistent dans le composé $\text{C}_{69}\text{MoCl}_5$ appartenant au 4ème stade : l'une conservant la structure du pentachlorure de départ (arrangement compact de dimères $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$) ; l'autre caractérisée par une distribution hexagonale désordonnée des cations sans relation avec le dimère $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$. Chacune de ces phases est orientée sur le réseau graphitique.

Les derniers travaux concernant la structure des composés graphite - SbCl_5 ont été effectués par MELIN (19). L'auteur détermine pour le pentachlorure d'antimoine inséré un réseau hexagonal bidimensionnel de paramètre $a = 17,26 \text{ \AA}$ soit 7 fois le paramètre a ($2,46 \text{ \AA}$) du réseau carboné : les axes $\vec{a}$ des deux sous-réseaux hexagonaux étant confondus.

Notre travail a pour but de comparer, grâce aux diagrammes de diffraction X, et de vérifier, grâce aux clichés de microdiffraction des électrons, l'analogie de structure des composés graphite - CrCl_3 et graphite - FeCl_3 , déjà mentionnée lors de la caractérisation de ces produits (cf. 1-8). La disposition des couches carbonées et des couches insérées le long de l'axe $\vec{c}$ a été déterminée avec certitude grâce aux clichés de diffraction X réalisés sur des cristaux uniques.

L'étude structurale des composés graphite - AuCl_3 s'est révélée beaucoup plus complexe. Alors que les couches carbonées conservent leur organisation, celle des couches de trichlorure d'or insérées probablement très différente de celle observée dans l'halogénure libre n'a pu être élucidée malgré la diversité des méthodes employées (microdiffraction des électrons et diffraction X d'un cristal unique en double rotation).

2 - 3 - IDENTIFICATION DES STRUCTURES OBSERVEES DANS LES COMBINAISONS GRAPHITE - CrCl₃ ET GRAPHITE - FeCl₃

a) Structure des halogénures libres

L'analogie de structure des halogénures métalliques libres a été signalée (cf. 1-8). C'est une structure lamellaire constituée de 3 feuillets translattés l'un par rapport à l'autre : la période d'identité étant de 3 couches. Chaque feuillet comprend un plan d'atomes de métal (fer ou chrome) disposés suivant un réseau hexagonal, encadré de deux plans d'atomes de chlore également disposés suivant des réseaux hexagonaux. Chaque atome de métal (fer ou chrome) est entouré par un octaèdre d'atomes de chlore.

L'ensemble admet une maille élémentaire hexagonale comprenant 6 atomes et ayant pour paramètres :

$$a_{\text{FeCl}_3} \approx 6,06 \text{ \AA} \quad c_{\text{FeCl}_3} \approx 17,40 \text{ \AA} \quad (11) \quad (20)$$

$$a_{\text{CrCl}_3} \approx 5,95 \text{ \AA} \quad c_{\text{CrCl}_3} = 17,40 \text{ \AA} \quad (21) \quad (22) \quad (23)$$

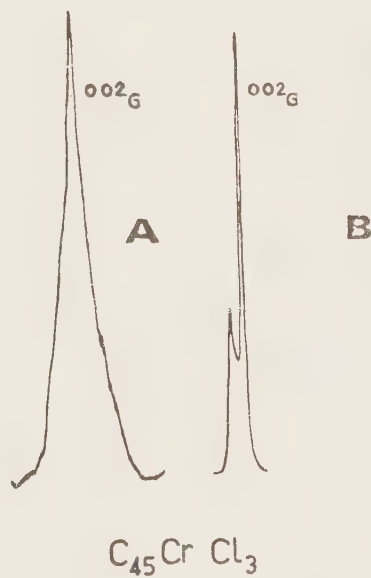
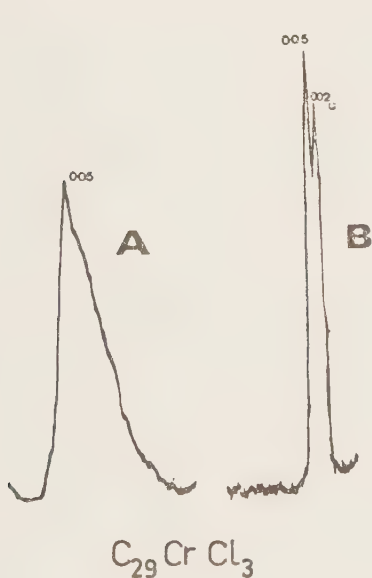
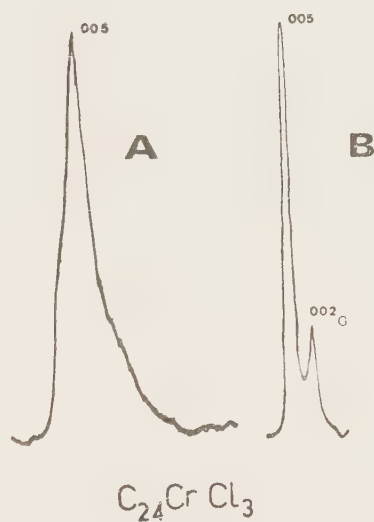
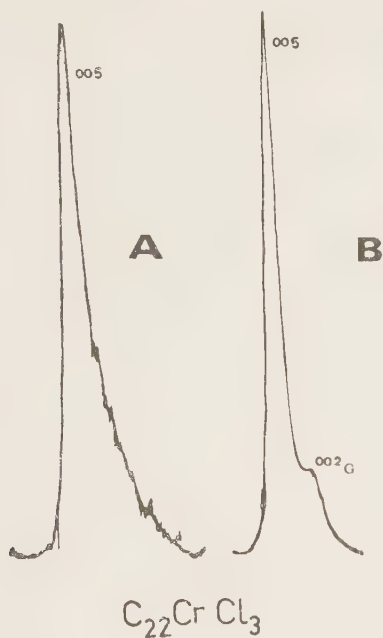
b) Composition, distance interplanaire, désordres structuraux

Nous avons déterminé (cf. 1-6-d) pour les produits de composition variant entre C₂₂CrCl₃ et C₂₉CrCl₃, appartenant au 3ème stade, une période d'identité de 16,15 Å. Le produit C₂₁CrCl₃ (I_c = 12,80 Å) est du 2ème stade. La distance interplanaire d'un hypothétique 1er stade serait alors de 9,45 Å.

L'étude de la réflexion 001 principale (présentée à la page 53) tirée des diagrammes X que nous avons réalisés en transmission (MoK_α) puis en réflexion (CuK_α) montre que seuls les produits de composition voisine de C₂₂CrCl₃ appartenant au 3ème stade sont homogènes, c'est-à-dire qu'ils ne contiennent plus de graphite libre, ce qui n'était pas le cas pour le produit C₁₉CrCl₃ préparé par LEPARLIER (3). Dans les produits plus pauvres (C₂₄CrCl₃, C₂₉CrCl₃, C₄₅CrCl₃) du graphite libre apparaît en quantité croissante à mesure que le taux d'halogénure inséré diminue.

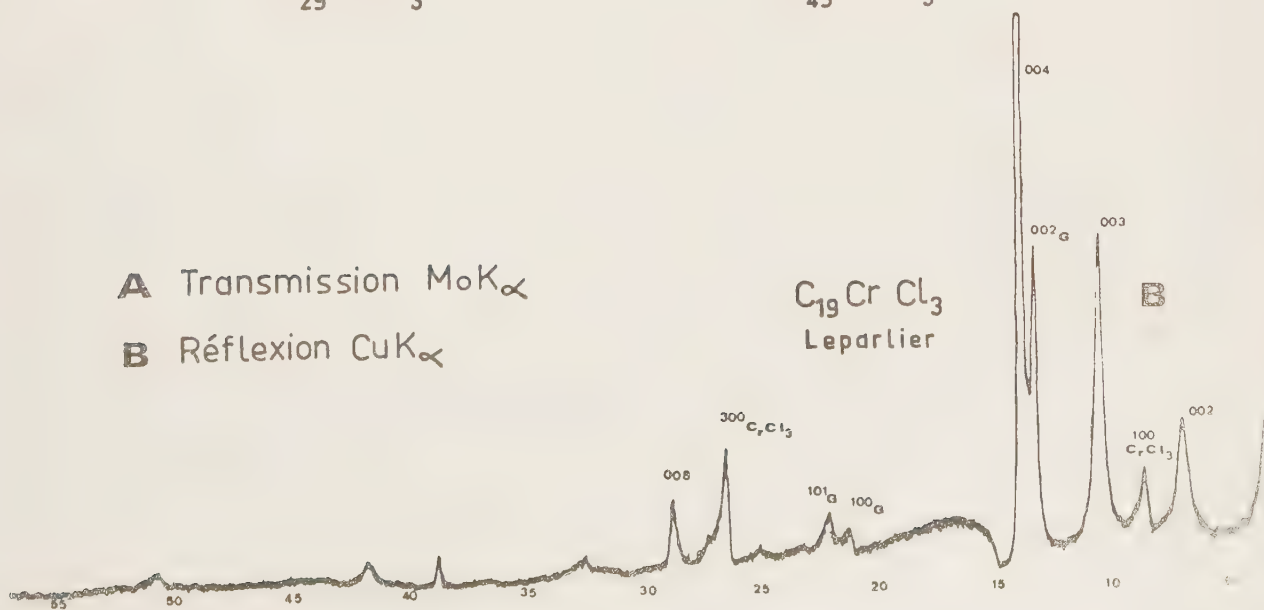
C₂₁CrCl₃ est anormalement pauvre en trichlorure de chrome pour un produit homogène appartenant au 2ème stade (cf. 1-6-d) dont la stoechiométrie par analogie aux résultats présentés par RÜDORFF (11)

ETUDE DE LA REFLEXION 001 PRINCIPALE



A Transmission MoK_{α}
B Réflexion CuK_{α}

$C_{19}CrCl_3$
 Leparlier



sur les composés graphite - FeCl_3 devrait être comprise entre $\text{C}_{10}\text{CrCl}_3$ et $\text{C}_{18}\text{CrCl}_3$.

Nous rappellerons que ce produit a été obtenu sur des paillettes de graphite de gros diamètre ($1 < \varnothing < 2$ mm) qui se sont partiellement effritées au cours de l'insertion : les diagrammes de diffraction X (cf. 1-6-d) étant réalisés sur la fraction fine recueillie après réaction.

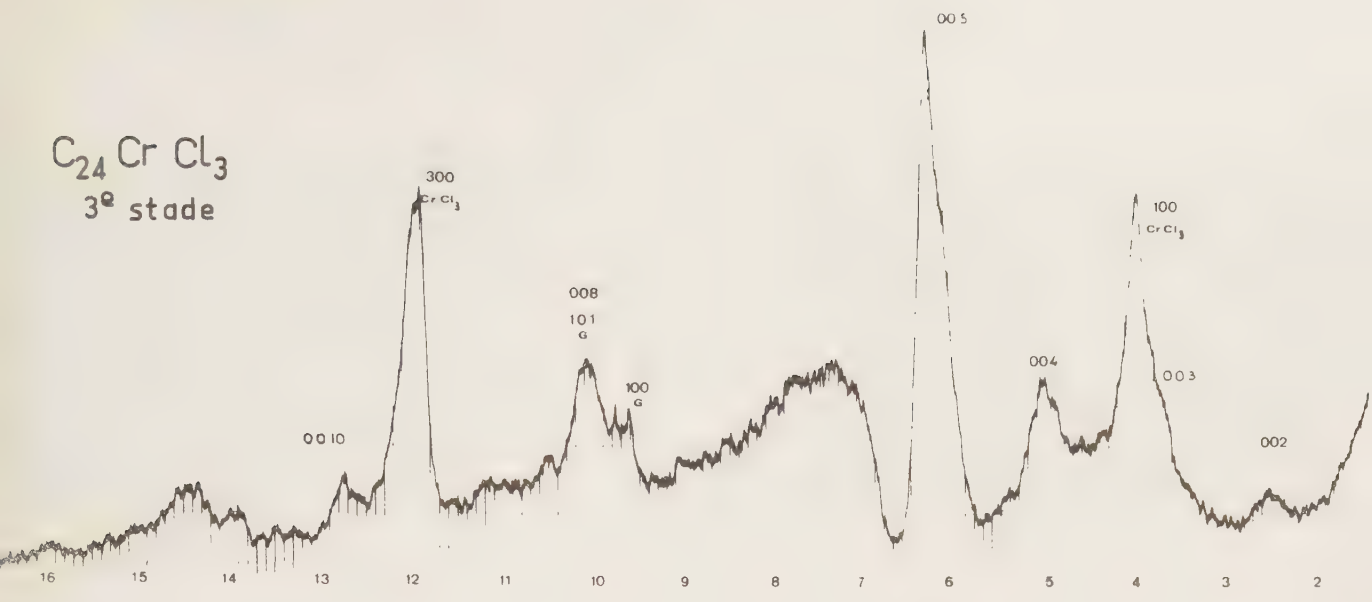
Il est donc très probable que le produit obtenu dans ces conditions est hétérogène : la fraction fine plus riche étant constituée de produit du 2ème stade, les paillettes plus grosses étant formées de produit du 3ème stade ; $\text{C}_{21}\text{CrCl}_3$ traduisant alors la composition moyenne de l'échantillon.

Les diagrammes des produits graphite - CrCl_3 , notamment ceux réalisés en transmission, présentent des réflexions 00l relativement larges (cf. 1-6-d). L'élargissement maximal observé sur la raie principale 005 du produit $\text{C}_{29}\text{CrCl}_3$ s'explique surtout par l'interférence de la réflexion 002 du graphite libre.

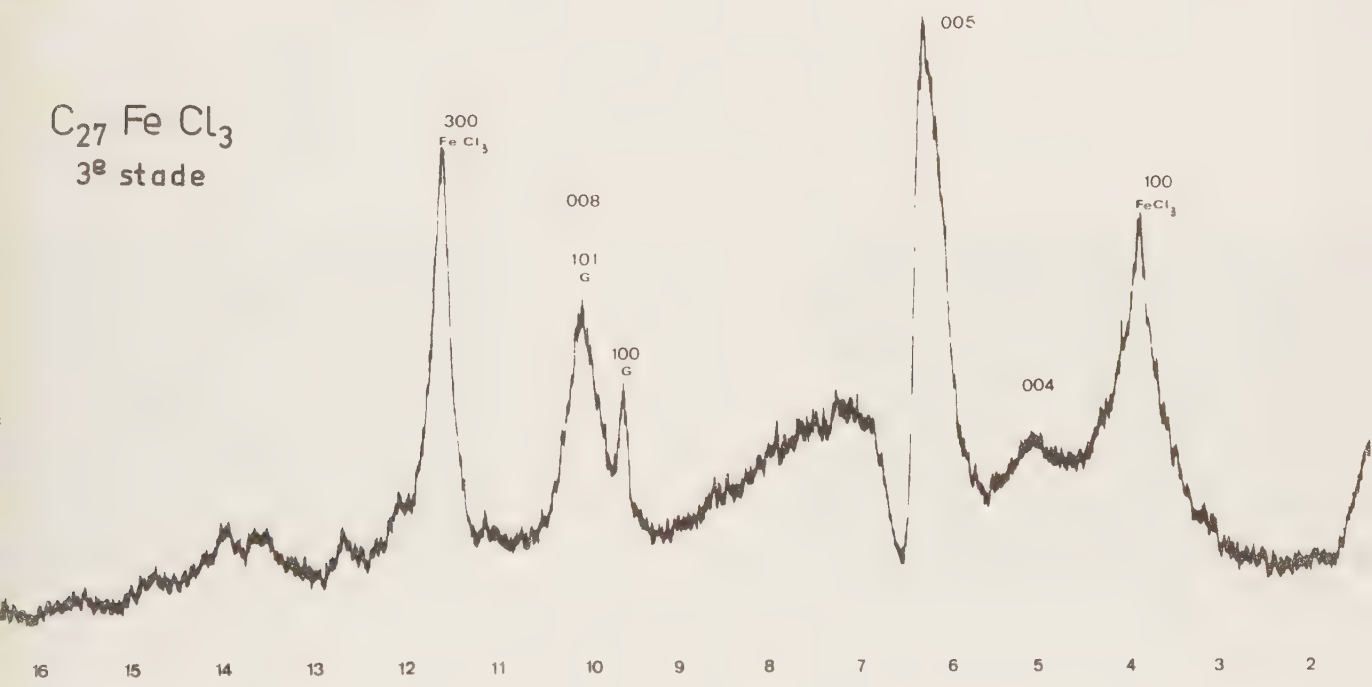
Cependant, METZ et HOHLWEIN (10) observent sur les diagrammes des composés graphite - FeCl_3 de telles réflexions 00l diffuses et élargies qu'ils expliquent par des irrégularités dans la succession des feuilletts carbonés et des couches insérées. Selon ces auteurs (24), le modèle de stades serait plus avantageusement remplacé par une description statistique de cette structure désordonnée.

De toute évidence, les composés graphite- CrCl_3 contiennent de telles fautes d'empilement. Cependant, la présence de chlore en excès qui, selon ces auteurs (10), permet de préparer des composés graphite - FeCl_3 de "stades purs", ne semble pas aboutir au même résultat lors de la synthèse de nos composés graphite - CrCl_3 . De même, aucune amélioration n'est observée sur les diagrammes des produits préparés en présence de vapeur d'eau. Seul le temps de réaction et les risques d'explosion des tubes laboratoires sont considérablement augmentés.

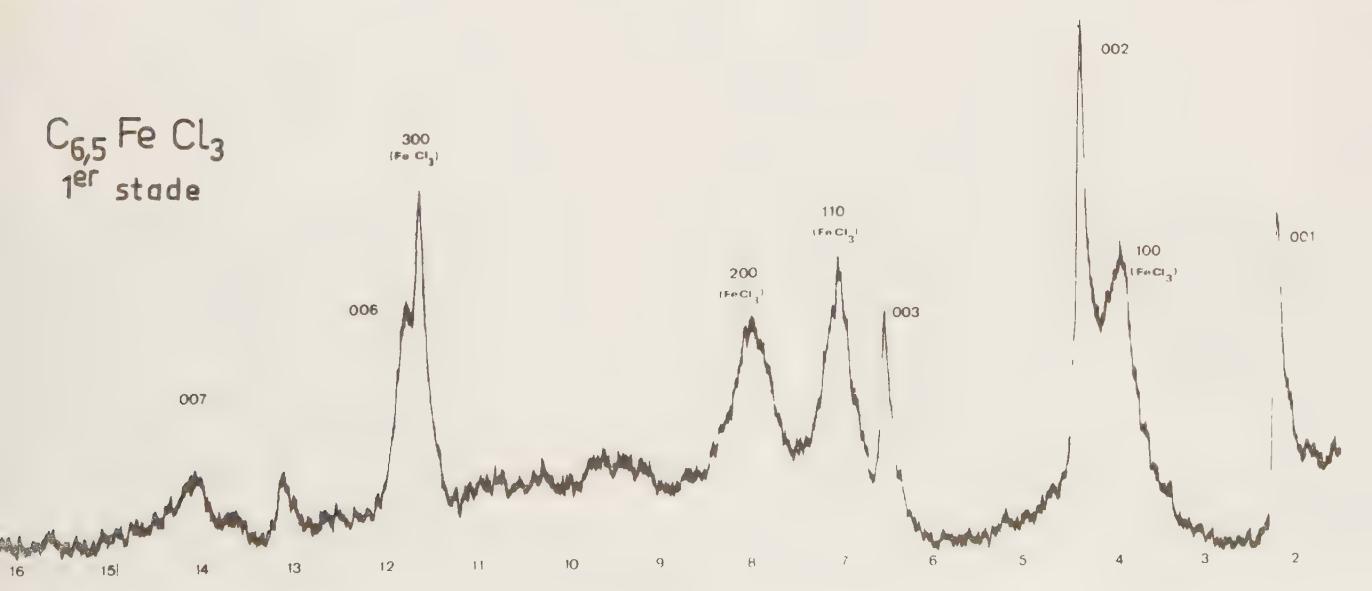
$C_{24}CrCl_3$
3^e stade



$C_{27}FeCl_3$
3^e stade



$C_{6,5}FeCl_3$
1^{er} stade



c) Structure des couches planes

α) Diffraction des rayons X

Les diagrammes de poudres réalisés au compteur sur les composés graphite - CrCl_3 (cf. 1-6-d) exempts de trichlorure en excès présentent à côté des réflexions 001 des stades correspondants les raies 100 et 300 caractéristiques du trichlorure libre. Ces réflexions sont aussi signalées dans les clichés photographiques que COWLEY et IBERS (16) obtiennent par diffraction X des produits pulvérulents de composition $\text{C}_{11}\text{FeCl}_3$. Leur présence constante dans tous les diagrammes des composés graphite - CrCl_3 tend à prouver que tout comme ceux du trichlorure ferrique, les feuilletts de trichlorure de chrome insérés conservent leur structure propre.

L'observation de ces diagrammes amène une remarque :

- une large bande asymétrique toujours présente dans les diagrammes réalisés en transmission (MoK_α) (cf. 1-6-d) mais moins visible sur les diagrammes réalisés en réflexion (CuK_α) recouvre la position caractéristique de la réflexion 200 du trichlorure de chrome.

Cette réflexion diffuse est aussi présente dans certains diagrammes X (MoK_α) (présentés à la page 55) que nous avons réalisés sur des composés graphite - FeCl_3 de même granulométrie ($250 < \phi < 500 \mu$). Elle apparaît notamment dans les diagrammes des produits $\text{C}_{27}\text{FeCl}_3$ appartenant au 3ème stade, mais disparaît dans ceux des produits $\text{C}_{6,5}\text{FeCl}_3$ appartenant au 1er stade pour se résoudre en deux réflexions distinctes 110 et 200 du trichlorure ferrique.

Ces observations nous font penser que l'anneau diffus observé peut correspondre à la superposition de ces deux réflexions 110 et 220 relativement proches : la faible distorsion des couches de réactif (16) due au fait que leur paramètre a ($6,06 \text{ \AA}$) n'est pas un multiple entier de celui du graphite ($2,46 \text{ \AA}$) étant sans doute à l'origine du phénomène.

β) Diffraction des électrons

La diffraction d'un faisceau d'électrons parallèle à l'axe $\vec{c}$ des cristallites, réalisée sur les produits $\text{C}_{22}\text{CrCl}_3$, $\text{C}_{24}\text{CrCl}_3$ appartenant au 3ème stade et $\text{C}_{6,5}\text{FeCl}_3$ appartenant au 1er stade, montre pour les deux systèmes des coupes $hk0$ du réseau réciproque strictement

CLICHÉS DE DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE (réflexions $hk0$)



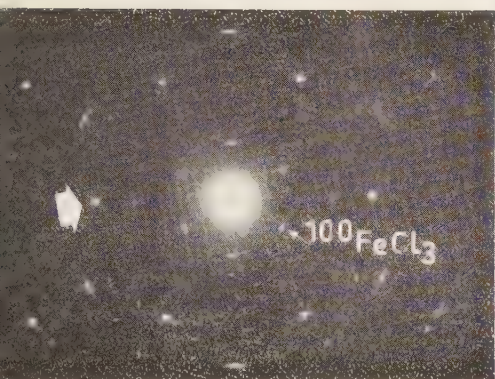
Graphite

➡ réflexions 100

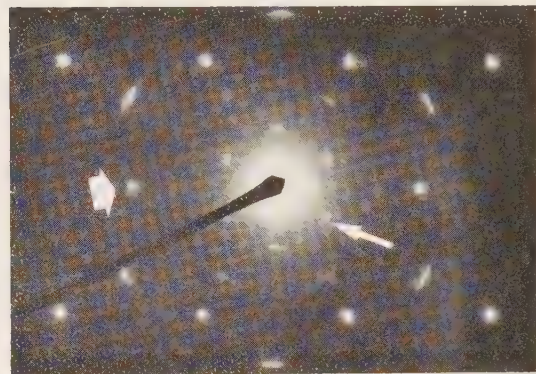


Trichlorure de chrome

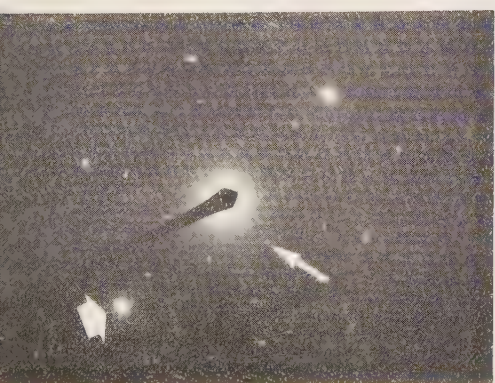
➡ réflexions 100



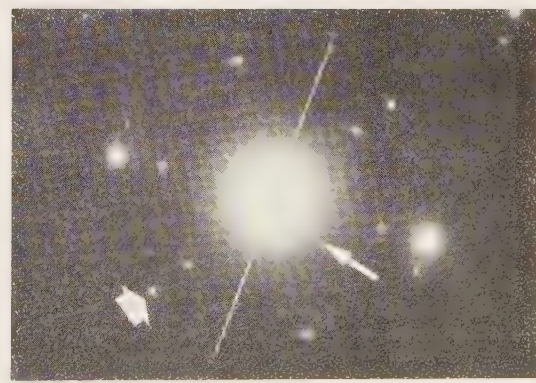
$C_{65} Fe Cl_3$



$C_{22} Cr Cl_3$



$C_{24} Cr Cl_3$



$C_{24} Cr Cl_3$

(rotation du cristal de 30°
autour d'une direction $[100]$ du
sous-réseau de $Cr Cl_3$)

identiques (voir page 57). On y retrouve deux sous-réseaux hexagonaux dont les axes $\vec{a}$ sont tournés d'un angle de 30° . Ainsi que COWLEY et IBERS (16) l'avaient indiqué pour les composés $C_{11}FeCl_3$ à partir de clichés de diffraction identiques aux nôtres, nous avons pu vérifier que les paramètres a des deux sous-réseaux hexagonaux présents sur les clichés de diffraction des composés graphite - $CrCl_3$ correspondent bien d'une part à celui ($2,46 \text{ \AA}$) du réseau graphitique, et d'autre part à celui ($6,06 \text{ \AA}$) du réseau de trichlorure libre.

Les intensités théoriques des réflexions, calculées par COWLEY et IBERS (16) en accord avec leurs valeurs mesurées, indiquent dans le sous-réseau hexagonal correspondant au trichlorure ferrique des taches 100, 110 et 300 d'intensité élevée (146, 116, 146) et une tache 200 de faible intensité (22). Ceci explique assez bien, dans le sous-réseau hexagonal correspondant à l'halogénure inséré, l'absence des taches 200 aussi bien sur les clichés de microdiffraction des composés graphite - $FeCl_3$ que ceux des composés graphite - $CrCl_3$.

De même que COWLEY et IBERS (16) l'avaient remarqué, tous nos essais d'inclinaison du cristal dans le faisceau d'électrons se sont traduits par la déformation des coupes $hk0$ de départ et la modification des intensités de certaines taches. ($C_{24}CrCl_3$, rotation de 30°).

Pour les composés d'insertion du graphite, on attribue généralement ce phénomène au fait que dans le réseau réciproque les taches sont probablement allongées et très proches l'une de l'autre dans la direction $\vec{c}$. L'apparition de strates supérieures à la strate $hk0$ est alors imperceptible.

d) Position respective des couches planes

Réalisés par diffraction X d'un faisceau monochromatique (anticathode : Cuivre) selon une direction perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ du cristal unique, les clichés de cristal tournant permettent de déduire les dispositions relatives des couches carbonées et des couches insérées le long de cet axe $\vec{c}$.

Les cristaux uniques de graphite (de quelques dixièmes de mm² provenant de la mine de Ticondéroga) sont généralement peu déformés par l'action de la vapeur de FeCl₃ ou de CrCl₃. La plupart d'entre eux conduisent à des clichés photographiques qui traduisent une organisation tridimensionnelle mais qui mettent toujours en évidence des composés correspondant au 1er stade pour FeCl₃ ($I_c = 9,40 \overset{\circ}{\text{\AA}}$) et des composés correspondant au 3ème stade pour CrCl₃ ($I_c = 16,15 \overset{\circ}{\text{\AA}}$).

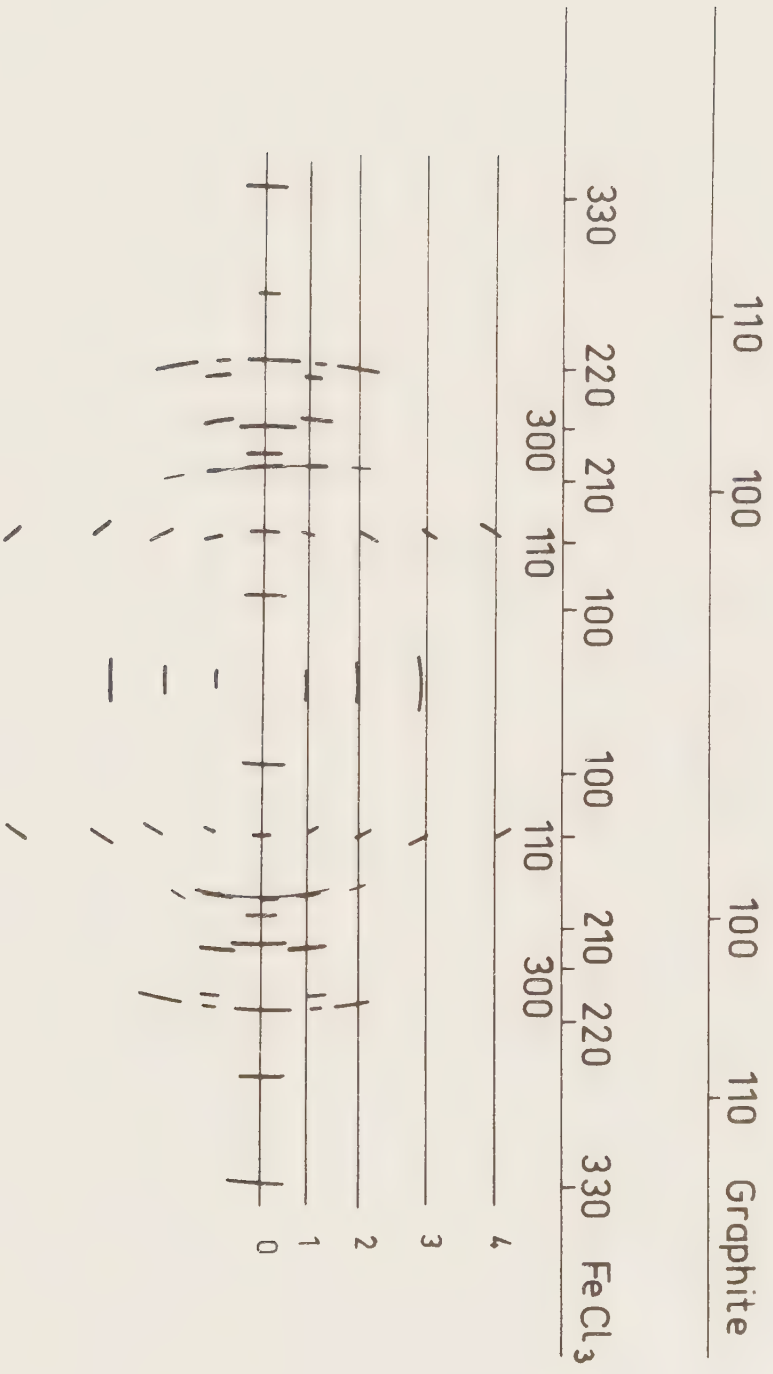
Des résultats identiques ont été obtenus sur des paillettes monocristallines soigneusement sélectionnées dans les poudres de composition moyenne C₂₂CrCl₃ ou C_{6,5}FeCl₃ ($250 < \phi < 500 \mu$) préparées à partir de graphite naturel de Ceylan.

Pour des raisons évidentes de comparaison, nous nous sommes efforcés de préparer avec FeCl₃ des cristaux uniques correspondant à des composés du 3ème stade. Tous nos essais, tant en phase vapeur par dissociation d'un composé du 1er stade (11), qu'en phase liquide par action de FeCl₃ dans le nitrométhane (25), ont échoué : les cristaux uniques se sont exfoliés dans le premier cas, et n'ont pas réagi dans le second cas.

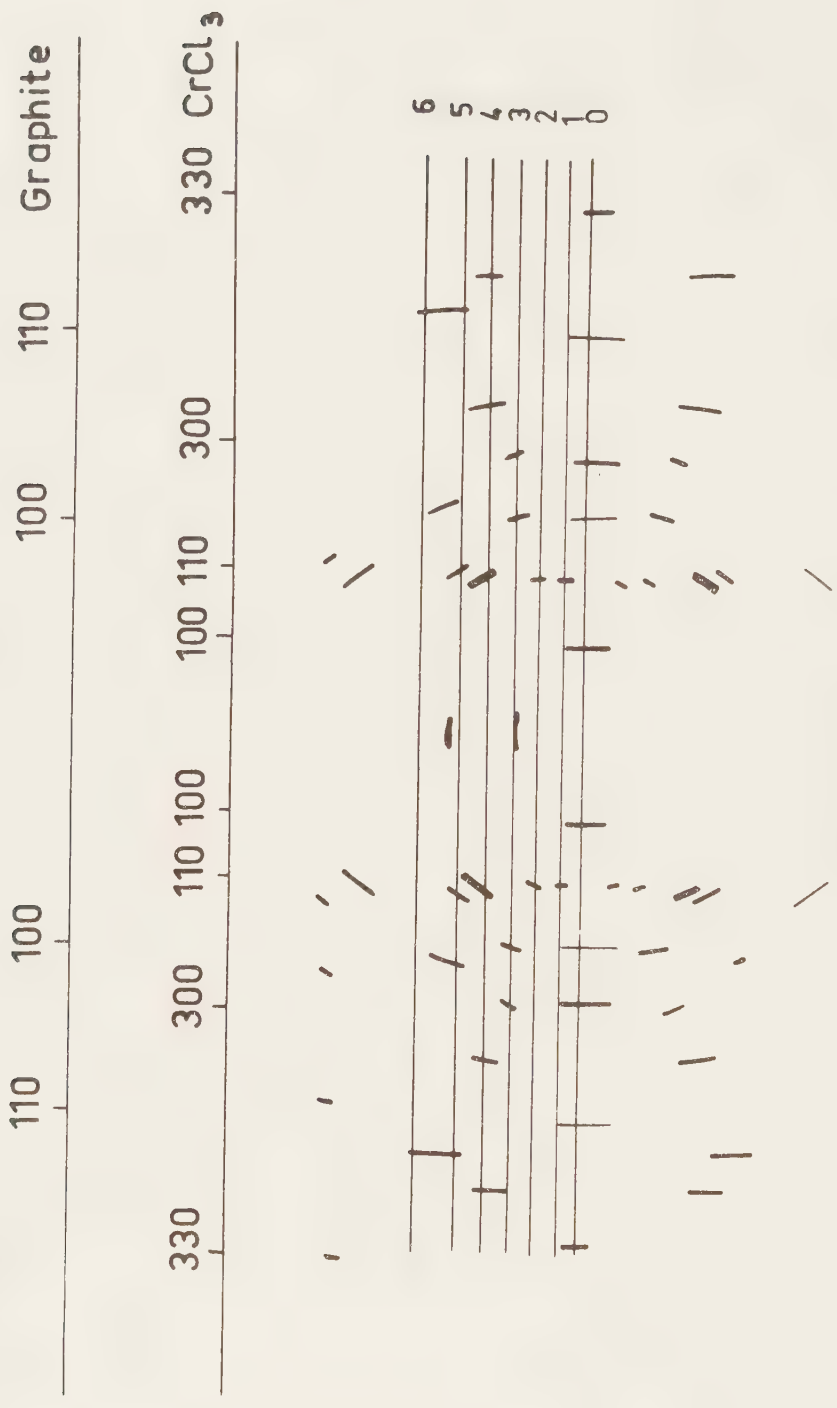
Les clichés de cristal tournant correspondant aux produits graphite - FeCl₃ et graphite - CrCl₃ ont été reproduits aux pages 61 et 62.

L'indexation des réflexions hk0 présentes sur la strate équatoriale (strate 0) confirme bien dans les deux cas l'existence de deux sous-réseaux : l'un caractéristique du réseau carboné de départ, l'autre correspondant à celui de l'halogénure libre.

Les interférences hkl observées pour les deux sous-réseaux sont disposées sur des strates (0, 1, 2, 3, 4 pour les composés graphite - FeCl₃) dont l'écartement permet de déduire le paramètre c soit $9,60 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, ce qui implique pour chacun des deux sous-réseaux une seule couche par période. Ceci permet d'affirmer que dans les composés graphite - FeCl₃ appartenant au 1er stade ($I_c = 9,40 \overset{\circ}{\text{\AA}}$) deux couches de graphite A adjacentes à une même couche α de trichlorure de fer insérées sont superposables : il en est de même pour les couches α d'halogénure séparées par



GRAPHITE - FeCl₃



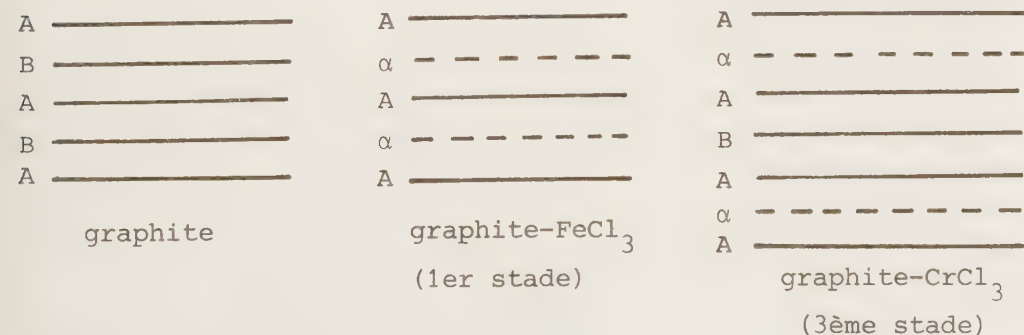
GRAPHITE - CrCl₃

une seule couche carbonée A. La séquence observée selon l'axe $\vec{c}$ est alors $A\alpha A\alpha A\alpha \dots$ résultat qui diffère de celui proposé par COWLEY et IBERS (16) lorsqu'ils étudient les diagrammes X des produits pulvé-
 $C_{11}FeCl_3$. Selon ces auteurs, les feuillets graphitiques dont les axes $\vec{a}$ sont parallèles entre eux, sont décalés de façon quelcon-
 que (structure lubricostratique) tandis que les couches de chlorure ferrique situées de part et d'autre d'un même feuillet sont décalées parallèlement à leur plan.

Mais leur interprétation repose sur les diagrammes X de pro-
 duits lavés à l'eau, donc partiellement détruits : ces poudres lavées contiennent d'ailleurs, à côté du composé graphite - $FeCl_3$ du 1er sta-
 de, du graphite libre. Nos résultats ont été établis de façon plus sû-
 re d'après l'étude des clichés de diffraction X de cristaux uniques n'ayant subi aucun traitement et exempts de graphite libre.

Pour les composés graphite - $CrCl_3$, la distance entre les
 strates (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) permet de déduire le paramètre c de $17,20 \text{ \AA}$,
 ce qui implique par période la présence d'une seule couche d'halogénure
 insérée et de trois couches carbonées. On en déduit donc logiquement que
 dans les composés graphite - $CrCl_3$ appartenant au 3ème stade ($I_c \approx 16,15 \text{ \AA}$)
 deux feuillets carbonés A séparés par une couche d'halogénure α sont super-
 posables (deux feuillets adjacents conservent leur décalage AB) alors que
 les couches α de trichlorure sont exactement superposées. La séquence dé-
 terminée selon l'axe $\vec{c}$ est alors $A\alpha ABA\alpha A \dots$

Les dispositions relatives des couches A de graphite (ou B) et α
 d'halogénures métalliques ($FeCl_3$ ou $CrCl_3$), déduites des séquences précé-
 demment déterminées peuvent être schématisées ainsi :



e) Aspect macroscopique des échantillons contenant du trichlorure de chrome

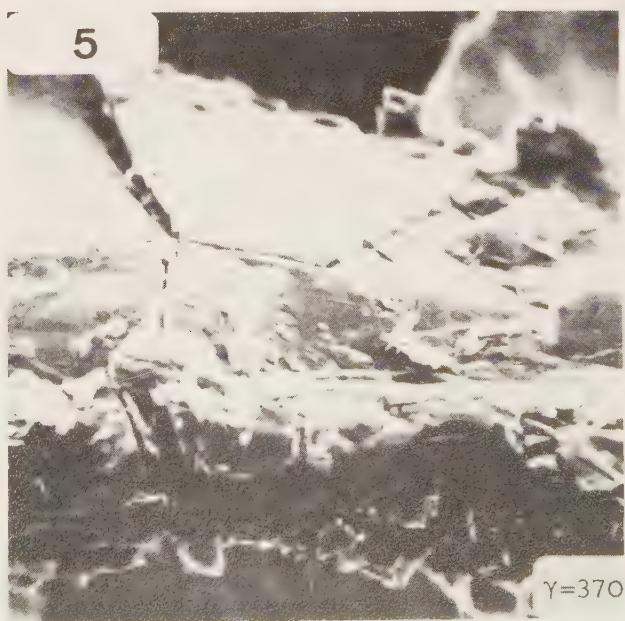
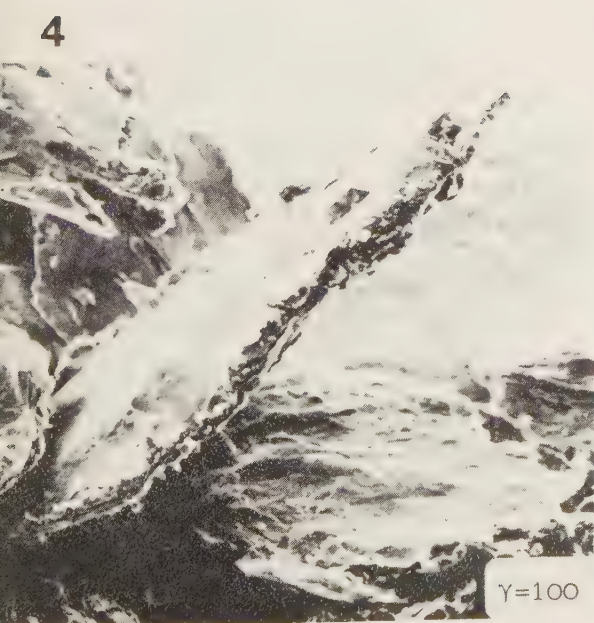
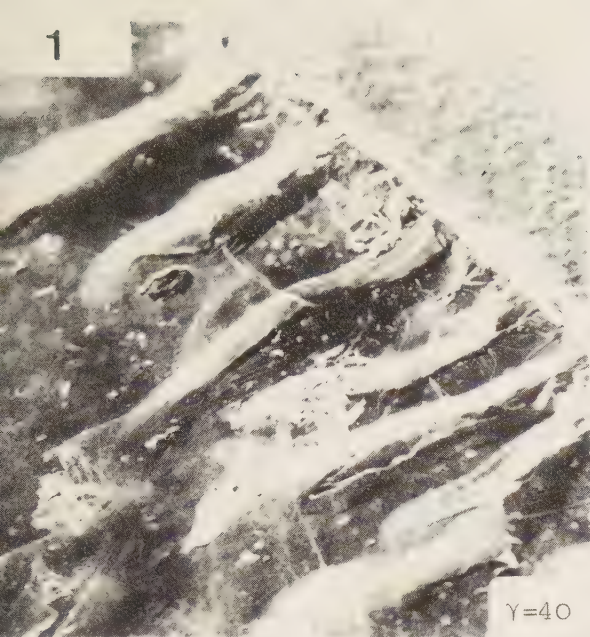
L'action de la vapeur de CrCl_3 sur des graphites pyrolytiques (10 x 5 x 1 mm) conduit à des produits dont les gains de poids sont voisins de 10 %. Les essais de longue durée (1 mois de réaction à 800°C) comme les essais à plus hautes températures (1000°C) ne permettent pas de dépasser de façon notable cette prise de masse probablement à cause des difficultés de diffusion du réactif en profondeur dans les feuillets graphitiques.

Les diagrammes X réalisés au compteur révèlent la présence de graphite et de très faibles quantités de produits correspondant à des mélanges de 2ème, 3ème et 4ème stade certainement situés sur la périphérie des échantillons. L'observation au microscope à balayage CAMECA O7 montre d'ailleurs des déformations importantes par soulèvement des feuillets aux bords des plaquettes alors que la partie centrale reste intacte (photo 1).

La condensation de trichlorure de chrome sur les plans de base des échantillons de pyrographite aboutit à des croissances cristallines (photo 2) qui laissent apercevoir des structures étoilées probablement en épitaxe sur les feuillets carbonés (photo 3).

Dans le cas des paillettes de gros diamètre ($0,5 < \varnothing < 1$ mm) l'insertion de quantités importantes de trichlorure chromique provoque souvent l'apparition de dislocations qui ont pour effet de fractionner les grains carbonés (photo 5).

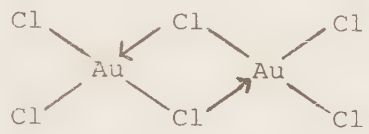
Ces observations macroscopiques qui montrent les différences de comportements de divers échantillons confirment bien la difficulté d'obtenir des produits homogènes.



2 - 4 - ETUDE STRUCTURALE DU SYSTEME GRAPHITE - AuCl₃

a) Structure du trichlorure d'or libre

Les mesures de densité de gaz effectuées par FISCHER (6) montrent que la vapeur du trichlorure d'or est constituée de molécules Au₂Cl₆. Par analogie avec les liaisons planes carrées de l'or (III) dans ses composés, WELLS (26) en prédit la structure plane suivante :



Les travaux de CLARK et TEMPLETON (27) démontrent que ces molécules planes Au₂Cl₆ sont présentes dans le solide. Ces auteurs représentent le cristal par un arrangement complexe à caractère moléculaire de dimères plans Au₂Cl₆, translatés les uns par rapport aux autres et déterminent sa structure monoclinique de paramètres :

$a = 6,57 \text{ \AA} \quad b = 11,04 \text{ \AA} \quad c = 6,44 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 113^{\circ}3'$

Les clichés photographiques (méthode de Debye et Scherrer) réalisés sur l'halogénure libre par CORBETT et DRUDING (28) identiques à ceux que nous obtenons sur du trichlorure préparé au laboratoire (cf. 1-1) présentent un nombre élevé de réflexions.

CORBETT & DRUDING		Nos résultats	
d Å	I	d Å	I
6.19	F	6.20	f
5.95	TF	5.90	TF
5.46	f	5.36	tf
4.01	F	3.96	F
3.84	F	3.79	F
3.10	f	3.07	f
2.99	F	2.96	F
2.48	f	2.64	f
2.45	tf	2.43	tf
2.31	tf	2.28	f
2.18	tf		
2.10	f	2.13	f
2.004	tf	2.07	tf
1.557	tf	1.54	tf

b) Composition, stade et distance interplanaire

Les résultats (29) déduits des mesures radiocristallographiques effectuées sur des échantillons de pyrographite (cf. 1-4-d) en bon accord avec ceux déduits des mesures de l'expansion selon l'axe $\vec{c}$ (cf. 1-4-c) indiquent pour le composé $C_{12,6}AuCl_3$ appartenant au 1er stade une distance interplanaire de 6,80 Å.

Ceci nous permet d'indexer avec certitude les réflexions les plus intenses qui apparaissent sur le cliché photographique d'un composé $C_{12,6}AuCl_3$ ($\phi < 40 \mu$) appartenant au 1er stade comme raies 001, 002, 003 et 004 (cf. 3-2-b planche I).

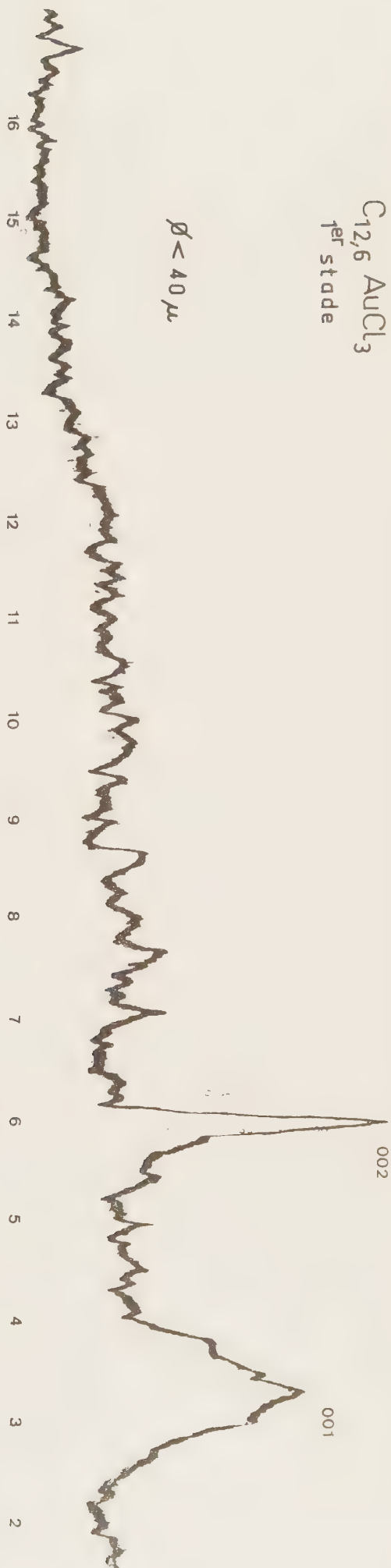
$C_{12,6}AuCl_3$		
d Å	I	hkl
6,80	mF	001
3,38	TF	002
2,88	f	
2,56	f	
2,35	f	
2,29	mF	003
2,12	f	100
2,02	ttf	101 _G
1,70	mF	004 _G
1,22	f	110 _G

Nous n'avons pu réaliser de diagrammes au compteur en réflexion (CuK_α) du fait de l'hydrolyse partielle des poudres maintenues à l'air (cf. 1-3-d). Dans les montages en transmission (MoK_α), les produits, disposés dans des cellules étanches à fenêtres de terphane absorbent généralement la totalité du faisceau X. Les seules réflexions 001 et 002 présentes sur quelques uns de ces diagrammes sont plus diffuses et plus faibles en intensité que les nombreuses raies 001 observées sur les diagrammes d'un échantillon de PGCL de composition identique. (voir page 69).

Ce phénomène, à peu près général pour les composés graphite - halogénures métalliques, justifie pleinement, quand cela est possible, l'emploi de ces échantillons de pyrographite pour la détermination précise de certains paramètres structuraux (distance interplanaire, pério-

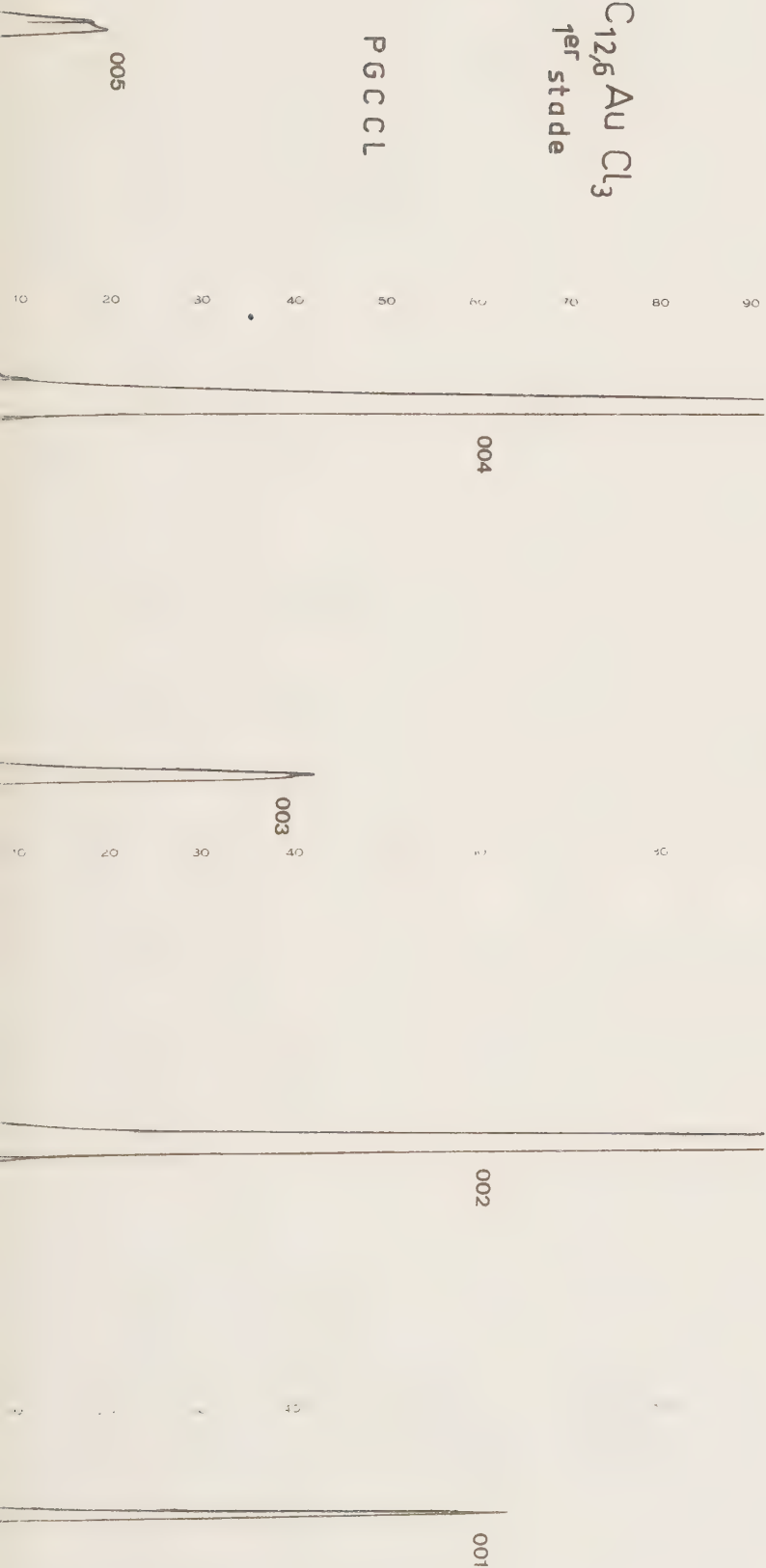
$C_{12,6} AuCl_3$
1^{er} stade

$\phi < 40 \mu$



$C_{12,6} AuCl_3$
1^{er} stade

PGCCL



de d'identité).

c) Structure des couches planes

α) Diffraction des rayons X

Les diagrammes X réalisés selon la méthode de Debye et Scherrer sur des composés graphite - AuCl_3 ($\emptyset < 40 \mu$) ne présentent pas les réflexions caractéristiques du trichlorure d'or libre, ce qui indique pour les molécules planes Au_2Cl_6 insérées, une disposition différente de celle observée dans l'halogénure libre.

Placées dans des conditions adéquates de réflexion (cf. 1-3-d), les plaquettes de PGCL permettent en principe d'isoler sur un diagramme au compteur (présenté à la page 71) les réflexions appartenant aux familles de raies $hk0$. Cependant, il n'est pas exclus que la déformation des échantillons de pyrographite lors de l'insertion rende possible dans ces conditions la réflexion du faisceau X sur un certain nombre de plans hkl .

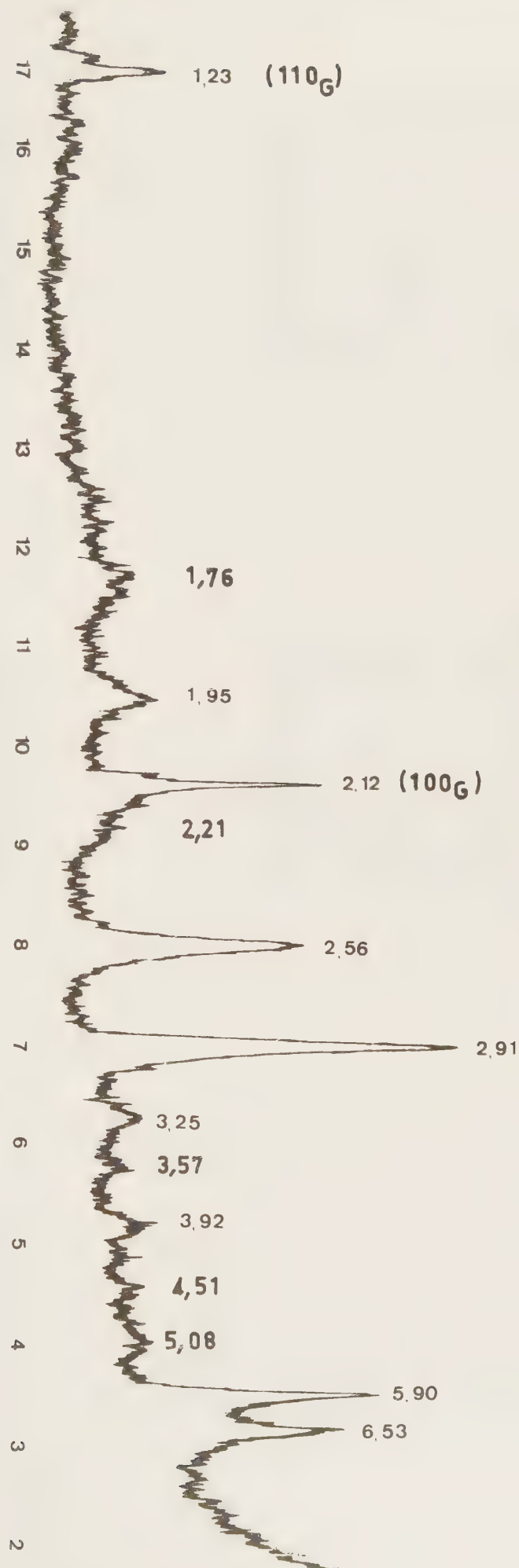
Les réflexions $hk0$ qui figurent évidemment parmi les raies observées sur le diagramme présenté à la page 71 peuvent être isolées sans ambiguïté à l'aide de la diffraction X d'un cristal unique en double rotation (cf. 2-c-γ). On les retrouve aussi sur les clichés de diffraction des électrons.

La présence constante des réflexions 100_G ($d = 2,12 \text{ \AA}$) et 110_G ($d = 1,23 \text{ \AA}$) sur les diagrammes de poudres ou d'échantillons de pyrographite nous permet de penser que la structure des feuillets n'est pas modifiée et que le sous-réseau carboné possède une organisation tridimensionnelle.

β) Diffraction des électrons

En raison de la faible étendue des domaines qu'elle permet d'observer, la microdiffraction des électrons s'est imposée pour l'exploration des composés graphite - AuCl_3 , avec l'espoir d'obtenir à la fois une confirmation de l'organisation du réseau carboné et des renseignements sur celle des couches d'halogénure insérées.

Distances réticulaires (Å) des réflexions hko obtenues par diffraction X
 (MoK α) d'un composé C₁₂,₆AuCl₃ (PGCCL)



Cependant, la réalisation de clichés de microdiffraction (JEOL 100 U) s'est heurtée à plusieurs difficultés. Mis en suspension, les produits pulvérulents $C_{12,6}AuCl_3$ ($\varnothing < 40 \mu$), dont la fraction la plus fine est déposée sur une microgrille sont détruits par les solvants employés (nature du solvant, caractère "covalent" de Au_2Cl_6). En conséquence, les poudres ont été le plus souvent déposées par frottement direct sur la grille porte-objet. Cette méthode, qui a été aussi employée dans le cas des composés graphite - $FeCl_3$ et graphite - $CrCl_3$ conduit généralement à des préparations dont la plupart des particules sont suffisamment épaisses pour absorber la totalité du faisceau d'électrons. Les clichés de microdiffraction présentés à la page 73, obtenus à l'aide d'un faisceau incident parallèle à l'axe $\vec{c}$ des cristallites sont donc le résultat de l'exploration méthodique d'un nombre élevé de préparations.

Les poudres $C_{12,6}AuCl_3$ qui s'échauffent à cause de l'absorption d'une partie du faisceau d'électrons s'exfolient après quelques minutes d'exposition. La surface des feuillets carbonés qui éclatent se recouvre alors de glomérules (probablement d'or métallique) toujours suffisamment épaisses pour ne pas diffracter (micrographie d).

Les diffractions (clichés a, b et c) réalisées dans ces conditions difficiles présentent des réflexions qui deviennent de plus en plus diffuses à mesure que le temps d'exposition augmente. Néanmoins, ces clichés a, b, c contiennent les mêmes réflexions correspondant aux distances réticulaires ($\overset{\circ}{A}$) suivantes :

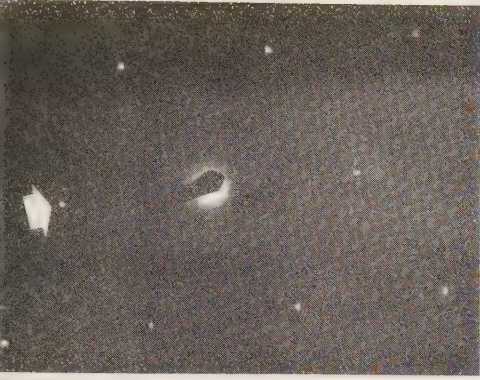
6,53 - 6,02 - 3,87 - 2,93 - 2,54 - 2,25 - 2,12 - 1,93 - 1,23

Parmi ces réflexions $hk0$ qui ont toutes été observées sur le diagramme de diffraction d'un échantillon de pyrographite (page 71) on distingue :

- les réflexions 100 et 110 du réseau carboné ($d = 2,12 \overset{\circ}{A}$ et $d = 1,23 \overset{\circ}{A}$). Elles confirment que l'organisation n'a pas changé à l'intérieur des couches carbonées ;

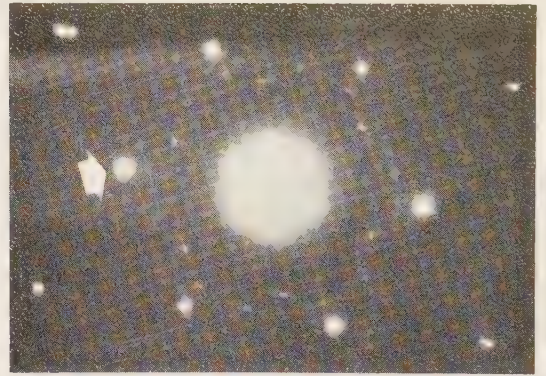
- des réflexions supplémentaires d'intensité variable correspondant au réseau d'halogénure inséré. Leur disposition sous forme

MICROGRAPHIE ET DIFFRACTIONS ÉLECTRONIQUES (réflexions $hk0$)



Graphite

➡ réflexions 100



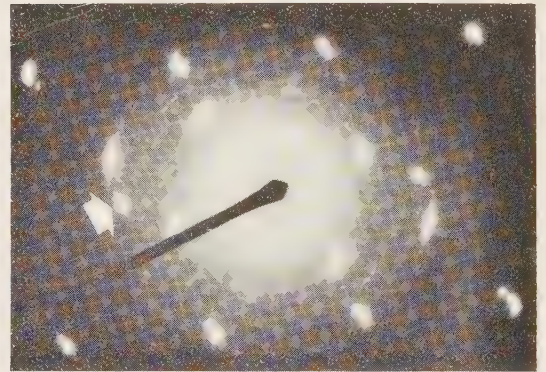
a $C_{12,6}AuCl_3$

(échantillon non refroidi)



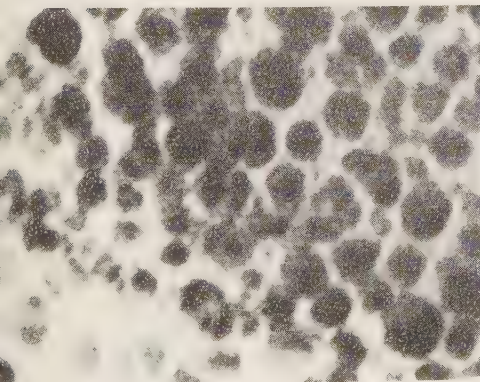
b $C_{12,6}AuCl_3$

(échantillon non refroidi)



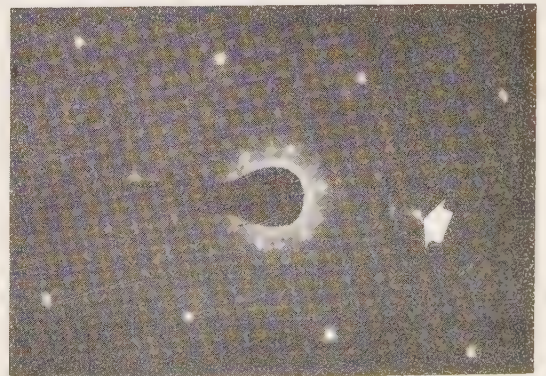
c $C_{12,6}AuCl_3$

(échantillon non refroidi)



d $C_{12,6}AuCl_3$

(échantillon exfolié)



e $C_{12,6}AuCl_3$

(échantillon refroidi à la température de l'azote liquide)

d'anneaux est plutôt caractéristique de composés amorphes ou polycristallins.

L'utilisation d'une platine refroidissante (Philips M 200)
nous a permis de réaliser en collaboration avec Monsieur J.C.VIGNERON (collaborateur technique au Laboratoire de Chimie Minérale et Métallurgique, NANCY) des microdiffractions sur des échantillons refroidis à la température de l'azote liquide.

Dans le but de comparer les résultats ainsi obtenus avec ceux donnés par une nouvelle méthode d'étude des cristaux uniques (double rotation) nous avons volontairement utilisé comme échantillons des fragments de monocristaux préparés par action de la vapeur de AuCl_3 (paillettes monocristallines d'environ 50 mm^2 de surface provenant de NORVEGE).

Les microdiffractions (clichés e) réalisées sur des échantillons maintenus à -180°C présentent les mêmes réflexions que les clichés a, b et c. Cependant, si les réflexions ($d \text{ (Å)} : 2,12$ et $1,23$) correspondant au réseau carboné sont encore diffuses, les réflexions supplémentaires ($d \text{ (Å)} : 6,53 - 5,85 - 3,90 - 2,92 - 2,50 - 2,21 - 1,92$) disposées sur des anneaux concentriques apparaissent mieux ponctuées.

Cette ponctuation plus fine permet de distinguer sur les anneaux proches du centre du diagramme ($d \text{ (Å)} : 6,53 - 5,85 - 3,90 - 2,92 - 2,50$) des taches de multiplicité variable ($n : 24 - 12 - 12 - 12 - 18$) et de déterminer entre les taches d'un même anneau des décalages angulaires (α) périodiques dont la séquence varie d'un anneau à l'autre.

Ces résultats qui ne peuvent être expliqués ni par la diffraction d'un composé amorphe (anneaux Debye-Scherrer uniformes sans ponctuations) ni par la diffraction d'un polycristal (anneaux ponctués de taches sans relations angulaires entre elles) sont retrouvés lors de l'étude des cristaux uniques.

γ) Diffraction X d'un cristal unique en double rotation

Récemment mise au point au laboratoire (30), cette nouvelle technique permet, à l'aide d'un goniomètre à compteur, de réaliser par diffraction en transmission d'un faisceau X (CuK_α) sur un monocristal l'étude de la strate équatoriale du réseau réciproque. (voir page 77). Seuls des cristaux uniques de NORVEGE, sélectionnés parmi un grand nombre de paillettes monocristallines et peu déformés par l'action de la vapeur de AuCl_3 ont été étudiés.

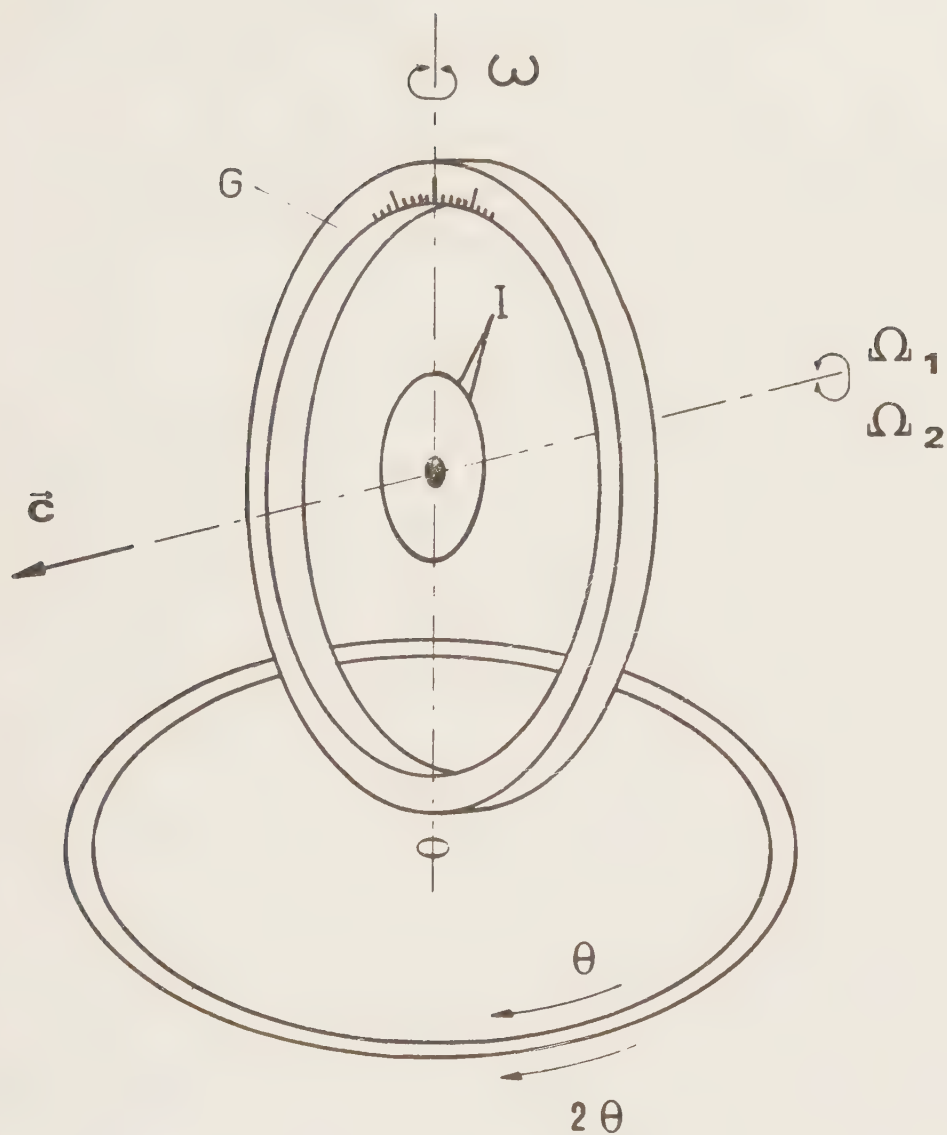
Dans un premier temps, le cristal est animé d'un double mouvement de rotation : l'un (Ω_1) rapide autour de l'axe $\vec{c}$, l'autre (ω) très lent autour de l'axe du goniomètre. Les angles de BRAGG θ des différentes réflexions $hk0$ sont ainsi successivement enregistrés.

Dans un second temps, le goniomètre est fixé à chacune des conditions de BRAGG θ précédemment définies et l'échantillon tourne lentement (Ω_2) autour de son axe $\vec{c}$. Ainsi tous les plans $hk0$ d'une même famille passent successivement en position de réflexion. Un index (I) permet de suivre la rotation angulaire et par suite de définir sur un cadran gradué fixe (G) les décalages angulaires (α) entre les différentes réflexions $hk0$ d'une même famille.

Ainsi réalisée, (axe $\vec{c}$ du cristal placé dans le plan du goniomètre et confondu avec le faisceau direct quand $\theta = 0$), l'étude de la strate équatoriale permet d'isoler avec certitude les réflexions $hk0$, ce qui n'était pas le cas lors de la diffraction X d'un échantillon de pyrographite.

Les résultats confirment les réflexions (d ($\text{\AA}$)) observées sur les clichés réalisés par diffraction électronique. La multiplicité (n) des différentes réflexions $hk0$ et les décalages angulaires (α) existant entre les raies d'une même famille ont été vérifiés.

Le tableau présenté à la page 78 rassemble les résultats obtenus.



Représentation schématique du montage goniométrique utilisé pour la diffraction X d'un cristal unique en "double rotation".

Distances réticulaires d (Å)		Multiplicité n		Décalages angulaires α		Aspect des réflexions X
e	RX	e	RX	e	RX	
6,53	6,54	24	24		6-18-6-30-6	larges à la base
5,85	5,90	12	12	25-35-20-40-25	24-36-24-36	Fines
3,90	3,92	12	12	25-35-20-40-25	25-35-25-35	Fines
2,92	2,92	12	12	25-35-20-40-25	25-35-25-35	Fines
2,50	2,55	18	18	10-25-25-10	10-25-25-10	6 Fines 12 plus larges
2,21	2,23					Floues et faibles
2,12	2,13	6	6	60-60	60-60	Fines
1,92	1,92					Floues et faibles
1,23	1,25	6	6	60-60	60-60	Fines

e : électrons

RX : rayons X

8) Discussion des résultats apportés par l'étude de la strate équatoriale

La présence des réflexions 100 et 110 correspondant au réseau graphitique confirme que l'arrangement hexagonal de paramètre a égal à 2,46 Å est conservé dans les plans carbonés.

La symétrie d'ordre 6 du sous-réseau carboné est probablement imposée au sous-réseau de réactif inséré, car chaque séquence angulaire α , répétée 6 fois, permet une rotation complète de 360°C.

Nous savons que dans un système hexagonal simple, les multiplicités n des réflexions $hk0$ ne peuvent être supérieures à celles-ci :

- 6 pour des raies $h00$, $0k0$ ou $hk0$ avec $h = k$
- 12 pour des raies $hk0$ avec $h \neq k$

La réflexion centrale ($d = 6,53 \text{ \AA}$ et $n = 24$) pourrait alors être indexée comme étant :

- une réflexion h00 ou 0k0 ($n = 6$) appartenant à 4 sous-réseaux identiques mais tournés l'un par rapport à l'autre
- une réflexion hk0 (avec $h = k$ et $n = 6$) également répétée 4 fois
- une réflexion hk0 (avec $h \neq k$ et $n = 12$) répétée 2 fois.

Toutes les hypothèses mettant en oeuvre la réflexion centrale ou ses multiples ont été exploitées. Les mêmes calculs ont été effectués à partir des autres réflexions les plus proches ($d \text{ (\AA)} : 5,85 - 3,90 - 2,92 - 2,50$) en tenant compte de leur multiplicité.

Aucune d'entre elles ne nous a permis d'indexer de façon satisfaisante la totalité des taches présentes dans le diagramme de diffraction électronique e.

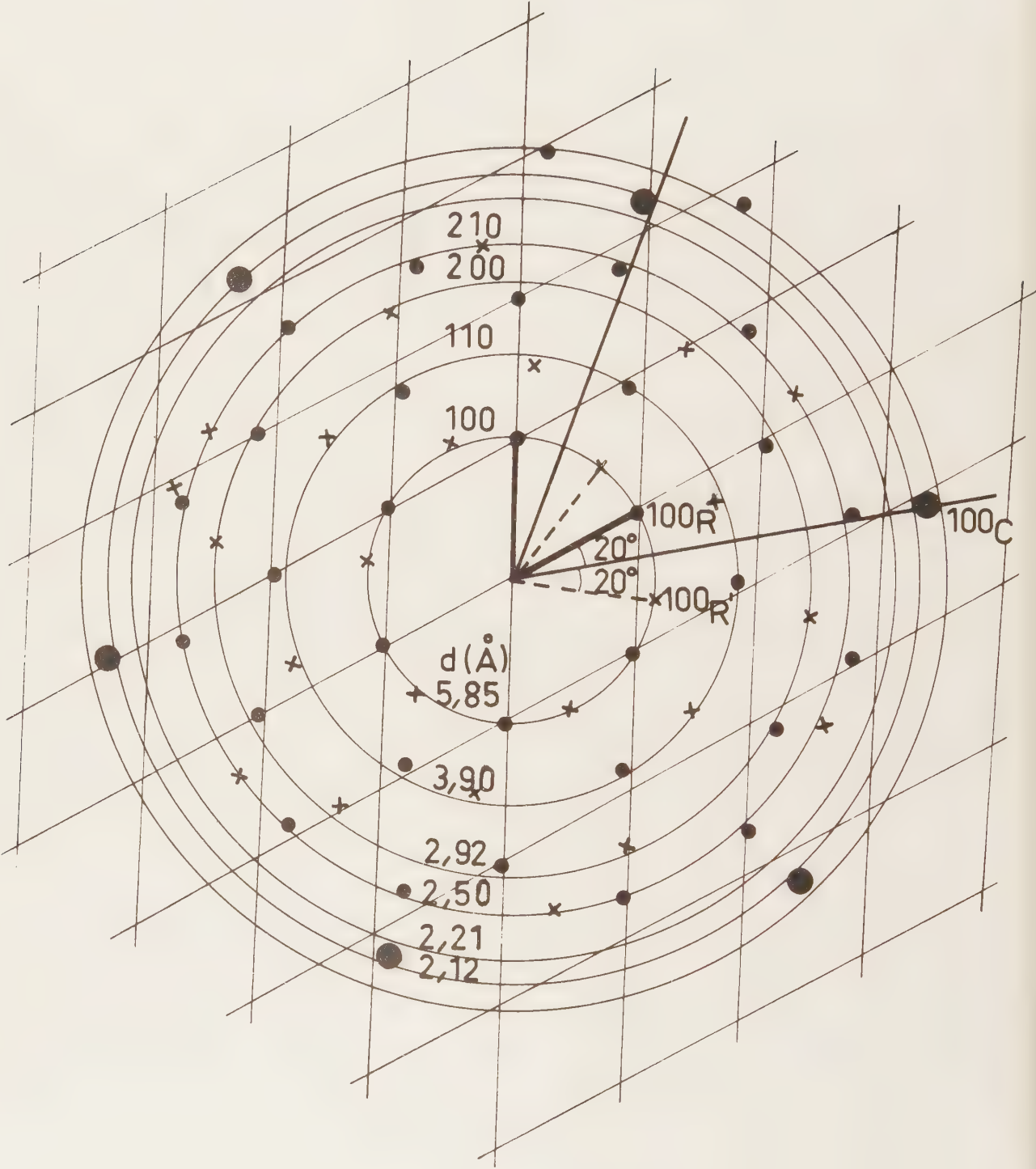
Les essais d'interprétation mettant en oeuvre pour le sous-réseau de réactif inséré une maille orthorhombique ont également échoué.

Par contre, en négligeant la réflexion ($d = 6,53 \text{ \AA}$) centrale (une telle série de tâches avec une multiplicité ($n = 24$) aussi élevée n'ayant encore jamais été observée pour d'autres composés lamellaires), on peut alors distinguer sur le cliché de microdiffraction e agrandi à la page 81, deux sous-réseaux hexagonaux R et R' identiques mais d'intensité différente, en plus du sous-réseau carboné C : les axes $\vec{a}$ de ces deux sous-réseaux R et R' étant situés à 20° de part et d'autre de celui du réseau carboné C.

Les taches les plus proches du centre du diagramme reconstruit à la page 80 admettraient alors les indexations suivantes :

$d \text{ (\AA)}$	hk0	n
5,85	100	$12 = 6 \times 2$
3,90	110	$12 = 6 \times 2$
2,92	200	$12 = 6 \times 2$
2,50	210	$18 = (12 \times 2) - 6$
2,12	100_C	6

CONSTRUCTION DES SOUS-RÉSEAUX R, R' ET C



e : CLICHÉ DE MICRODIFFRACTION ÉLECTRONIQUE



La disposition relative des sous-réseaux R et R' par rapport au sous-réseau carboné C permet d'expliquer la multiplicité plus faible des réflexions 210 (18 au lieu de 24) : 12 taches étant confondues 2 à 2 et les 12 autres étant uniques. Cette superposition indique encore que les taches 210 doubles sont celles situées dans les 6 directions $[100]_C$ du réseau carboné.

Il semble en effet que le diagramme de diffraction électronique e (page 81) présente 6 taches 210 plus intenses et situées dans les directions $[100]_C$.

Cette structure hexagonale, tournée de 20° de part et d'autre des axes $\vec{a}$ du graphite, ce qui paraît logique, admet pour paramètre a , 6,80 Å qui n'est pas un multiple entier de 2,46 Å, mais représente le double ($2 \times 3,43$ Å) de la distance entre 2 atomes d'or dans le dimère Au_2Cl_6 .

D'autre part, la superposition d'un réseau rectangulaire de molécules planes Au_2Cl_6 séparées entre elles par les plus petites distances Cl-Cl observées dans l'halogénure libre (27), à un réseau graphitique hexagonal donne un rapport de surface correspondant à la formule $\text{C}_{12,6}\text{AuCl}_3$ effectivement déterminée par voie chimique et thermogravimétrique. On peut donc penser que dans le sous-réseau de trichlorure d'or, qui recouvre totalement les couches graphitiques, les distances entre les atomes d'or d'une même molécule Au_2Cl_6 sont sensiblement respectées.

d) Position respective des couches planes

a) Insertion dans des cristaux uniques

L'action même ménagée de la vapeur de AuCl_3 déforme les cristaux uniques (provenant de la mine de Ticondéroga) qui de plans et brillants deviennent "ventrus" et ternes.

Au cours des nombreuses préparations effectuées, seuls quelques-uns d'entre eux sont restés de qualité suffisante pour être soumis à la diffraction des rayons X.

D'autres méthodes de synthèse ont été recherchées.

Comprimés entre deux surfaces rectifiées, ces cristaux uniques ne se déforment pas sous l'action de la vapeur de AuCl_3 mais n'atteignent pas la couleur bleue caractéristique du 1er stade.

Plongés dans une solution d'halogénure dans le chlore liquide, ils deviennent bleus au bout de plusieurs mois, mais s'exfolient généralement en dehors de la solution (probablement à cause d'une quantité de chlore liquide qui s'insère en même temps que le trichlorure d'or).

β) Les clichés de cristal tournant

Préparés dans le chlore liquide, les cristaux uniques conduisent à des diagrammes A qui présentent des réflexions hkl diffuses, disposées sous forme de bandes perpendiculaires à la strate équatoriale. Les diagrammes B réalisés sur des cristaux uniques comprimés montrent également de telles réflexions diffuses (voir page 85).

Dans le cas des composés d'insertion du graphite, on explique généralement ces bandes de réflexions diffuses qui ne laissent pas apparaître de taches disposées sous forme de strates par une disposition "lubricostratique" des différentes couches.

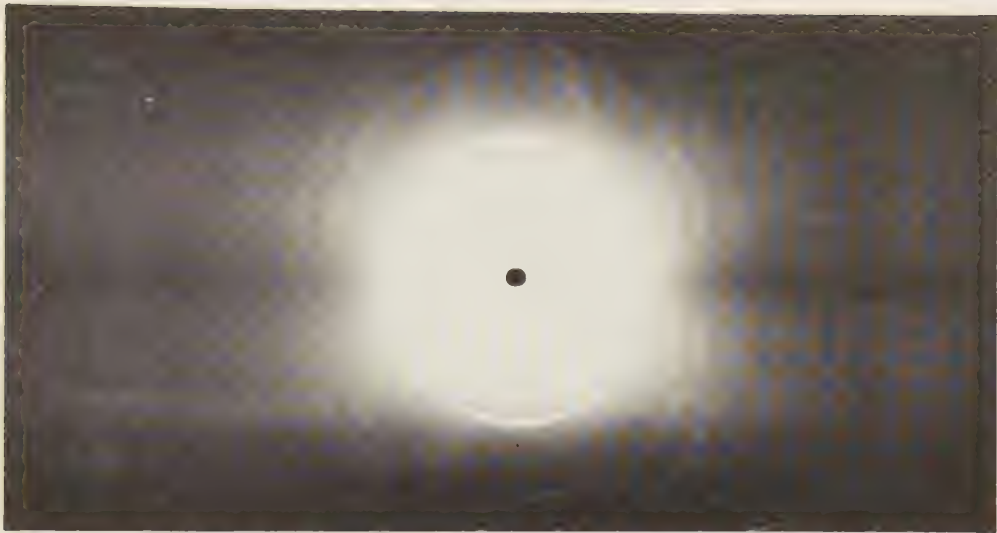
Par contre, les diagrammes C qui n'ont pu être réalisés que sur quelques monocristaux préparés par action de la vapeur de AuCl_3 présentent des réflexions hkl distinctes qui impliquent une disposition précise des différentes couches le long de l'axe $\vec{c}$.

Cependant, la disposition irrégulière de ces réflexions complique la détermination des strates et ne permet pas de trouver une période unique. Les calculs appliqués aux différentes séquences possibles aboutissent à des paramètres c de $29,10 \text{ \AA}$, $17,90 \text{ \AA}$ et $10,86 \text{ \AA}$ qui ne sont pas des multiples entiers de $6,80 \text{ \AA}$, la distance interplanare du composé $\text{C}_{12,6}\text{AuCl}_3$ appartenant au 1er stade, ce qui est inacceptable.

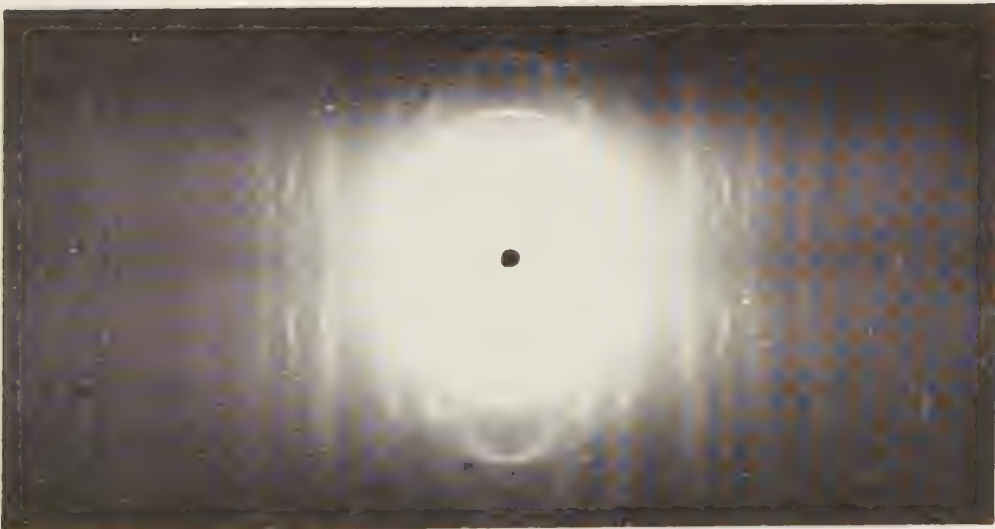
Certaines réflexions du diagramme C, très proches l'une de l'autre, pourraient être dues à un dédoublement de taches. Ce phénomène qui apparaît souvent dans les diagrammes de cristaux uniques très absorbants (c'est le cas des produits graphite - AuCl_3) est généralement expliqué par l'extinction de la tache en son milieu. Cette hypothèse permet alors de déterminer pour le sous-réseau carboné et le sous-réseau d'halogénure inséré une séquence unique correspondant à un paramètre c de $13,64 \text{ \AA}$, soit 2 fois la période d'identité $6,80 \text{ \AA}$.

CLICHÉS DE CRISTAL TOURNANT

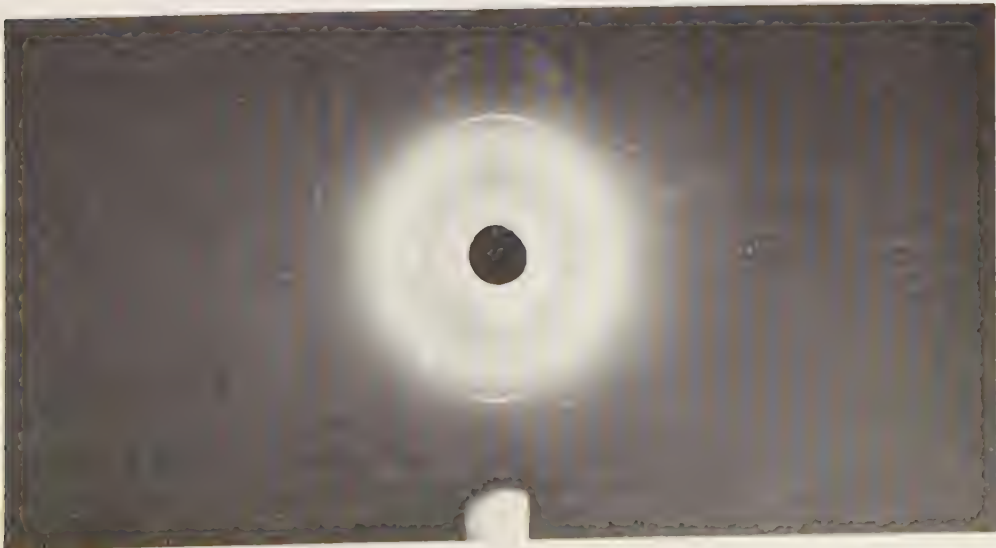
A



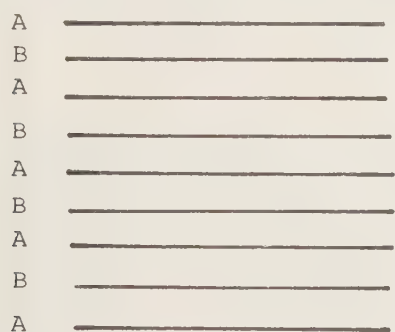
B



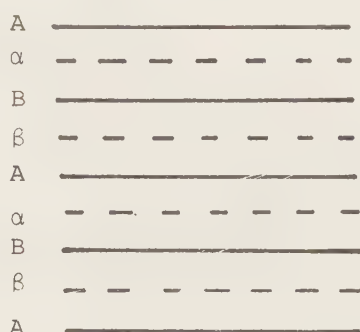
C



La disposition relative des couches A carbonées (ou B) et des couches α de trichlorure d'or insérées (ou β) admet alors une séquence de type $A\alpha B\beta A\alpha B\beta \dots$, qui a déjà été observée dans les composés graphite- SO_3 (31) appartenant au 1er stade et qui peut être schématisée ainsi :



Graphite



Graphite- $AuCl_3$
1er stade

γ) Les clichés de Laue et les clichés de cône

Réalisés par diffraction X d'un faisceau polychromatique (antica-
thode : Cuivre) selon une direction parallèle à l'axe $\vec{c}$ du cristal unique,
les clichés de Laue (voir page 89) présentent des images de diffraction
dont la disposition autour du centre du diagramme indique bien que la symé-
trie hexagonale autour de l'axe $\vec{c}$ du monocristal est conservée dans le com-
posé graphite - $AuCl_3$ appartenant au 1er stade.

Les clichés de cône réalisés à la chambre de précession, parfaits
dans le cas de paillettes vierges, présentent dans le cas des composés
graphite - $AuCl_3$ appartenant au 1er stade plusieurs séries de réflexions qui
se recoupent empêchant ainsi l'orientation précise du cristal nécessaire
pour isoler une strate unique du réseau réciproque.

Généralement, les cristallographes expliquent ces chevauchements
par la présence de macles dans les cristaux.

Nous pensons donc que l'insertion a pour effet de fragmenter le cristal en un grand nombre de domaines répartis autour de l'axe $\vec{c}$ sénaire et désorientés entre eux d'un angle de 60° . Si l'échantillon inséré a cessé d'être un véritable cristal unique, il conserve néanmoins une organisation qui dans son ensemble possède autour de l'axe $\vec{c}$ une symétrie hexagonale.

e) Visualisation de plans réticulaires

Grâce au perfectionnement de l'appareillage, des distances réticulaires de plus en plus petites sont visualisées. Actuellement, les meilleurs microscopes commercialisés permettent d'atteindre des d (Å) voisins de $1,6 \text{ \AA}$.

La visualisation de plans réticulaires, technique qui se développe depuis une vingtaine d'années, est fondée sur l'interférence de deux ou plusieurs ondes issues d'un même objet. Les images de réseau ainsi obtenues peuvent être considérées dans certains cas comme une observation directe de la structure du matériau étudié.

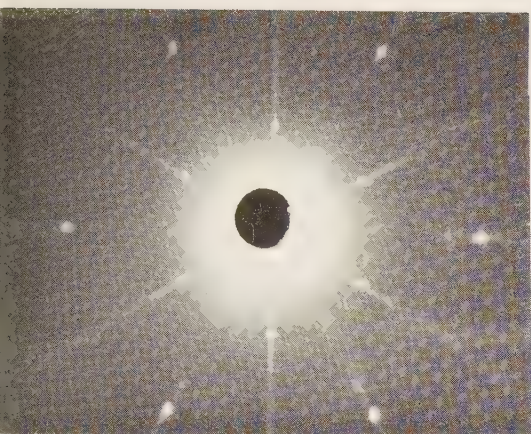
Ainsi des franges de réseau courbées et distordues représentant l'espacement et les directions des rangées d'atomes de carbone ont été visualisées à partir de noirs de carbone partiellement graphités (32), de fibres de carbone (PAN) (33) et de films de carbone (34).

Bien que les matériaux graphités, à partir desquels on obtient des franges de réseau parfaitement définies (correspondant aux plans carbonés), soient couramment utilisés lors des tests de résolution linéaire de la plupart des microscopes électroniques commercialisés, aucun travail n'existe encore à notre connaissance sur les produits d'insertion du graphite.

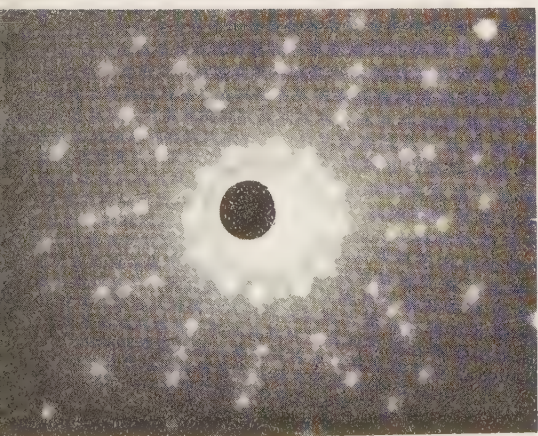
Seuls des composés lamellaires comme les chalcogénures (35) ou la montmorillonite (36) contenant des molécules organiques intercalées entre les plans de base ont été examinés : les auteurs retrouvent sur leurs images de réseau l'expansion caractéristique de l'insertion de ces molécules organiques.

DIFFRACTION DES RAYONS X

MÉTHODE DE LAUE

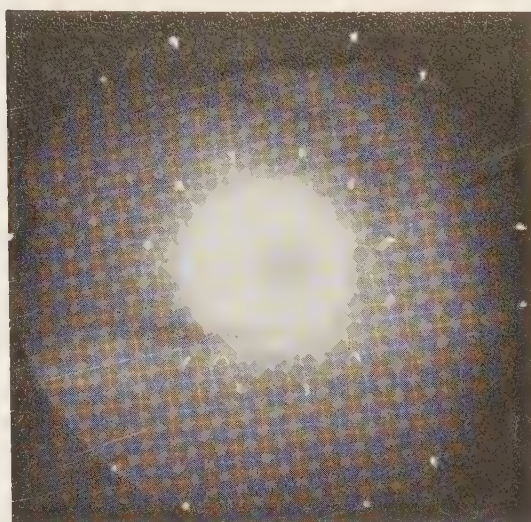


Graphite

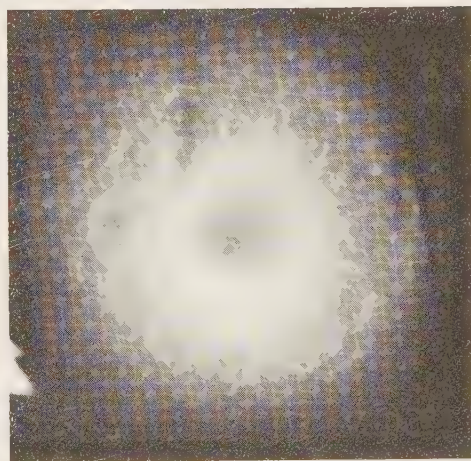


C_{12,6}Au Cl₃

MÉTHODE DE PRÉCESSION



Graphite



C_{12,6} Au Cl₃

Nos essais ont porté sur des noirs de carbone ($\phi < 1 \mu$) MTG 3000°C contenant des quantités importantes de trichlorure d'or ($\frac{\Delta m}{mo} = 140 \%$) : l'insertion de $CrCl_3$ ou de $FeCl_3$ dans ces matériaux graphités n'ayant pu être obtenue.

La technique utilisée (37) consiste à incliner le faisceau incident de telle manière que le faisceau transmis et un faisceau diffracté (dans notre cas le faisceau 002 du réseau graphitique) soient déplacés symétriquement autour de l'axe optique de la lentille objectif : on obtient de la sorte des franges résultant de l'interférence du faisceau diffracté 002 et du faisceau central transmis.

Nos micrographies électroniques 1-2-3 réalisées à très haute résolution ($\gamma = 1,500,000$) sur des sphérules vierges montrent ainsi des plans 0001 vus "sur la tranche". (voir pages 93, 95 et 97). Dans ces images, la périodicité des franges noires fines qui représentent les couches carbonées est voisine de $3,9 \text{ \AA}$. Les sphérules observées dont les facettes externes sont formées par les plans de base du graphite présentent des plans réticulaires (correspondant aux faces prismatiques du graphite) dans toute leur masse.

Les micrographies 4 et 5 réalisées sur les noirs contenant du trichlorure d'or sont plus contrastées du fait de l'absorption importante du faisceau électronique : le coeur de la sphérule étant toujours opaque aux électrons. Ces images présentent des franges noires larges dont la périodicité n'est pas constante : les distances réticulaires mesurées étant généralement voisines de $16,6 \text{ \AA}$ et de $13,3 \text{ \AA}$ parfois de $10 \text{ \AA}$. A ce premier réseau se superpose un système de franges noires plus fines identique à celui observé sur les micrographies (1-2-3) de noirs de carbone vierges.

L'analogie des périodicités $16,6 \text{ \AA}$, $13,3 \text{ \AA}$ et $10 \text{ \AA}$ avec les périodes d'identité $16,85 \text{ \AA}$, $13,50 \text{ \AA}$ et $10,15 \text{ \AA}$ observées dans les composés graphite - $AuCl_3$ du 4ème, 3ème et 2ème stade, nous font penser que les franges larges représentent les couches de trichlorure d'or insérées, les franges plus fines les couches carbonées. (voir pages 99 et 101).

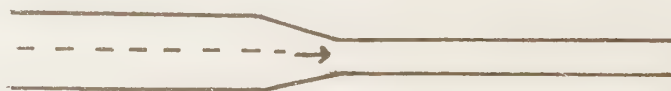
Bien qu'une évaporation superficielle de l'halogénure inséré ne puisse être exclue sous l'action des électrons, l'existence de mélanges de stades dans un produit ($\frac{\Delta m}{mo} = 140 \%$) de composition moyenne comprise entre celle d'un premier et d'un second stade corrobore la "définition statistique du stade".

La prise de masse ($\frac{\Delta m}{m_0} = 140 \%$) qui est élevée pour des mélanges de 4ème, 3ème et 2ème stade s'explique dans ces produits ($\phi < 1 \mu$) par une adsorption élevée probablement répartie en superficie (aire spécifique du noir de carbone MTG 3000°C: $7,2 \text{ m}^2/\text{g}$) et dans les joints de grains.

La pénétration du trichlorure d'or au coeur des sphérules, dont les facettes extérieures sont formées par les plans de base 0001 des différents domaines graphités ne peut d'ailleurs s'expliquer que par la présence de joints de grains. La plupart des micrographies montrent en effet des perturbations à la jonction des facettes : ceci pourrait indiquer que les couches graphitées ne se continuent pas d'un domaine à l'autre, mais sont séparées par des joints de grains.

f) Aspect macroscopique des échantillons contenant du trichlorure d'or

Des études récentes (38), effectuées à l'aide d'un microanalyseur à sonde électronique sur des échantillons de pyrographite traités au brome, ont montré que l'insertion de l'halogène s'effectue par "tout ou rien" : les zones situées en périphérie des plaquettes sont saturées de brome alors que les régions centrales n'en contiennent pas. Cette observation peut sans doute être généralisée: du fait de la forte attraction entre les feuillets carbonés, le travail d'écartement nécessaire pour réaliser l'insertion est élevé ; ceci exclut pratiquement l'existence de couches insérées à faible densité. Par conséquent, la pénétration des réactifs n'est pas assimilable à une diffusion sous gradient de concentration. Il y a invasion des intervalles entre feuillets par des couches d'épaisseur et de densité sensiblement constantes : au voisinage du "front d'invasion" la variation de distance interplanaire est sans doute assurée par un plissement des feuillets sur une longueur plus ou moins grande.



1

100 Å

2

100 Å

3

100 Å

A grayscale micrograph showing a textured surface, possibly a biological or geological specimen. The texture is composed of many small, rounded, and somewhat irregular features, giving it a granular appearance. The lighting is somewhat uneven, with brighter areas towards the top and darker areas towards the bottom. The overall shape of the specimen is roughly rectangular with rounded corners.

4

100 A

5

100 Å

L'évolution des déformations observées sur des plaquettes de pyrographite lors de l'insertion du trichlorure d'or s'accorde bien avec un tel mécanisme : les échantillons commencent par se dilater sur les bords, la partie centrale conservant son épaisseur initiale (clichés 1 et 2) ; le plissement des feuillets est particulièrement visible sur des échantillons carrés (clichés 3 et 4). (voir page 105) .

Les variations de couleur observées sur les plaquettes en cours de réaction (bleues sur les bords et noires au centre) indiquent aussi l'hétérogénéité des produits non saturés.

Clivés à l'aide d'une lame de rasoir, les feuillets graphitiques vierges restent plans (cliché 5) alors que des feuillets saturés de trichlorure d'or se plissent fortement probablement à cause des forces de cohésion interne du réactif (clichés 6 et 7). (voir page 107)..

La saturation d'échantillons assez épais (3 à 5 mm) provoque souvent sur le bord des plaquettes des crevasses profondes (cliché 8) qui laissent entrevoir un empilement désordonné de paquets de feuillets partiellement disloqués (clichés 9 et 10). (voir page 107) .

Ces observations s'accordent avec la difficulté d'obtenir des cristaux uniques bien organisés de composés graphite - trichlorure d'or.

2 - 5 - CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

Les composés du graphite avec le trichlorure de chrome et le trichlorure d'or diffèrent profondément.

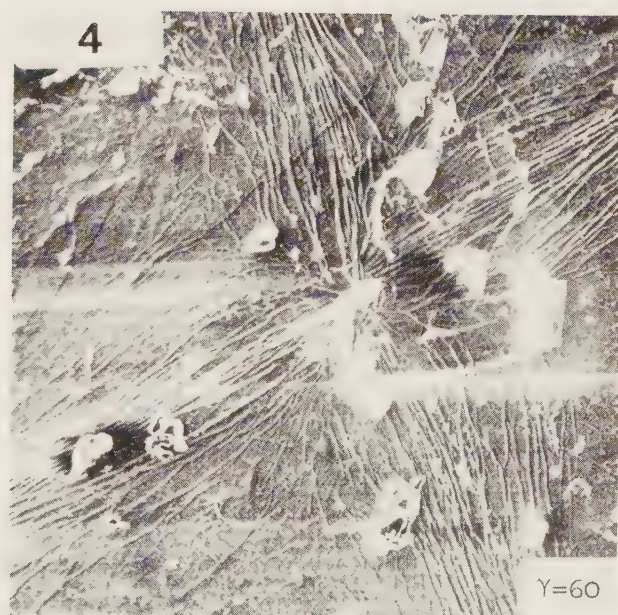
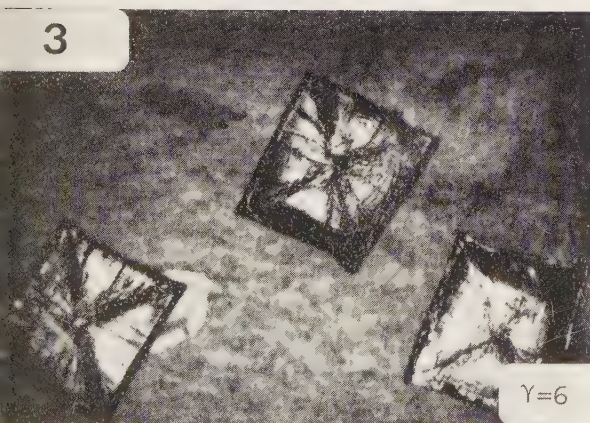
- Ceux du trichlorure de chrome appartiennent au groupe des composés lamellaires dont les diagrammes X contiennent, à côté des réflexions $hk0$ du réseau carboné, des raies $hk0$ correspondant au réactif inséré. Les feuillets triples (2 couches d'halogène encadrant une couche métallique) dont l'empilement constitue le réseau de l'halogénure libre persistent dans le composé lamellaire. Leur structure macromoléculaire s'accommode localement du réseau carboné, mais conserve dans l'ensemble sa périodicité propre.

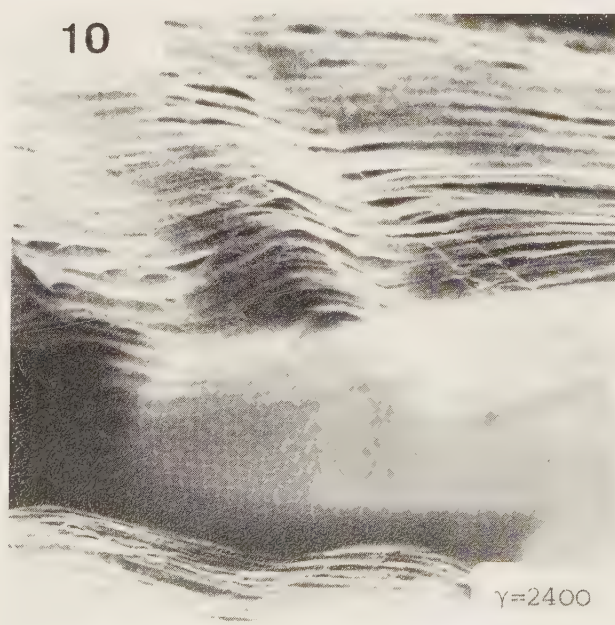
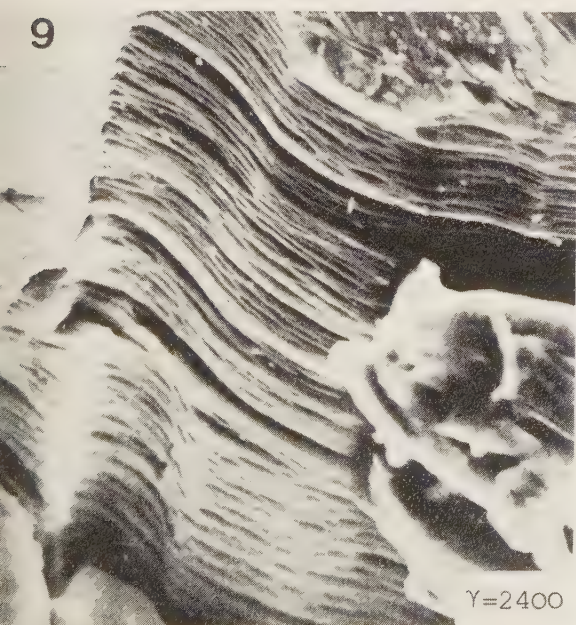
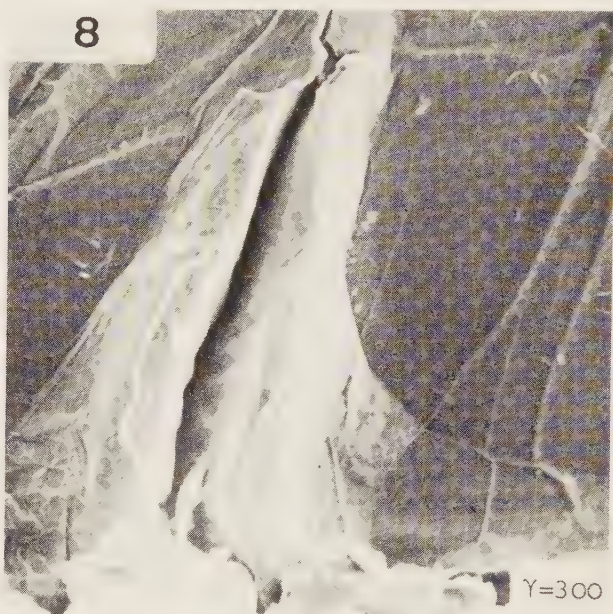
Notre travail a montré la très grande analogie de structure entre les composés graphite - CrCl_3 et les composés graphite - FeCl_3 précédemment étudiés par COWLEY et IBERS (16). Dans l'un et l'autre cas, les couches insérées dont les axes $\vec{a}$ font un angle de 30° avec celui du graphite conservent le paramètre a de l'halogénure libre, dont la valeur très proche de $6 \text{ \AA}$ est incompatible avec le paramètre a ($2,46 \text{ \AA}$) des feuillets carbonés.

D'autre part, la réalisation de diagrammes de cristal tournant a permis de préciser pour la première fois la disposition relative des couches insérées et des feuillets carbonés qui est du type $AaAaAa$.

- Contrairement aux précédents, les composés du trichlorure d'or appartiennent au groupe des combinaisons d'insertion dont les diagrammes X ne présentent pas de raies $hk0$ de l'halogénure libre. Ce groupe contient également le trichlorure d'aluminium (17) et les pentachlorures de molybdène (18) et d'antimoine (19).

Les réseaux cristallins de ces halogénures sont formés de molécules bien individualisées, exerçant entre elles des interactions relativement faibles. Il est donc naturel que, lorsqu'elles sont insérées entre les feuillets carbonés, ceux-ci leur imposent une disposition nouvelle. Par exemple, dans les composés graphite - SbCl_5 étudiés au laboratoire par J. MELIN (19), les couches insérées sont organisées suivant un réseau hexagonal ayant mêmes axes $\vec{a}$ que les feuillets carbonés et dont le paramètre a ($17,26 \text{ \AA}$) est un multiple entier quoique élevé de celui du graphite ($7 \times 2,46 \text{ \AA} = 17,22 \text{ \AA}$).





Les composés du trichlorure d'or appartiennent bien à ce second groupe mais il y occupent une position particulière. Tout d'abord, la coordinence carrée de l'or qui impose la planéité des molécules Au_2Cl_6 conduit à des combinaisons d'insertion à distance interplanaire particulièrement faible. Cette disposition rend certainement l'accommodation au réseau graphitique plus difficile par exemple que pour les molécules pentagonales SbCl_5 , où l'on peut jouer sur de légères désorientations. De là sans doute les tensions qui favorisent le clivage des échantillons et tendent à plisser les feuillets.

Les déformations mises en évidence par les observations macroscopiques traduisent assez bien ces tensions. C'est peut-être à de légers déplacements par rapport aux positions idéales des atomes d'or qu'il faut attribuer les constellations d'un type particulier observées dans la région centrale des diagrammes de diffraction électronique.

Ceci dit, l'interprétation la plus probable des études par diffraction X et microdiffraction des électrons (qui sont en excellent accord) conduit à disposer les atomes d'or sur des réseaux hexagonaux dont les axes $\vec{a}$ font des angles de $+20^\circ$ ou -20° avec les axes $\vec{a}$ des feuillets carbonés. Le paramètre a de ce réseau, soit $6,80 \text{ \AA}$, sensiblement double de la distance Au-Au dans la molécule Au_2Cl_6 , n'est pas compatible avec celui du graphite : ceci distingue les composés du trichlorure d'or de ceux du pentachlorure d'antimoine et les rapproche des combinaisons du trichlorure de fer et de chrome.

D'autre part, si la succession des couches $\text{A}\alpha\text{B}\beta\text{A}\alpha\dots$, déterminée dans les composés graphite - AuCl_3 appartenant au 1er stade, diffère de celle $\text{A}\alpha\text{A}\alpha\text{A}\alpha\dots$ observée dans les composés graphite - FeCl_3 du 1er stade, des séquences irrégulières apparaissent dans ces deux types de composés dès que la composition est inférieure à celle du 1er stade.

TROISIEME PARTIE

REDUCTION D'HALOGENURES INSERES

3 - 1 - GENERALITES

Faute de pouvoir la réaliser directement, de nombreux auteurs ont cherché à obtenir l'insertion indirecte d'éléments métalliques en réduisant les composés du graphite avec leurs halogénures.

Le système graphite - FeCl_3 a été le plus étudié. Les réducteurs utilisés sont très divers et généralement la réduction est menée à son terme.

Dans beaucoup de cas, une analyse complète des produits réduits manque, et l'état dans lequel se trouve le métal n'est pas bien défini.

Des agrégats métalliques de fer probablement de dimensions réduites sont toujours observés dans les produits réduits, mais quelques auteurs signalent aussi la présence d'un composé lamellaire du fer dans le graphite, dont l'existence n'a pas encore été véritablement prouvée.

Par contre, ces travaux ont permis de découvrir lors de la réduction partielle du trichlorure ferrique inséré, un nouveau composé d'insertion graphite - FeCl_2 de type intermédiaire, inaccessible par synthèse directe.

Le trichlorure d'or inséré se révélant facilement réductible, notre travail a eu pour objectif de rechercher l'existence d'un composé intermédiaire de type graphite - AuCl .

D'autre part, la présence de particules d'or assez fines dans les produits totalement réduits nous a incités à étudier plus en détail la forme et la localisation de cette phase métallique en fonction de divers paramètres : nature du matériau de départ, nature du réducteur et traitements thermiques.

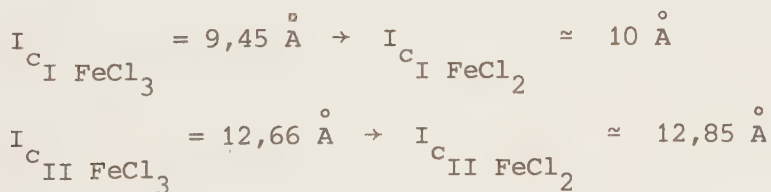
Ces recherches sur la réduction de l'halogénure inséré ont été étendues de façon sommaire au système graphite - CrCl_3 .

3 - 2 - RECHERCHE D'UN COMPOSE INTERMEDIAIRE DE TYPE GRAPHITE - AuCl PAR REDUCTION PARTIELLE DU TRICHLORURE D'OR INSERE

a) Rappel des résultats antérieurs sur la réduction partielle des chlorures ferrique et cuivrique insérés

Comme nous l'avons signalé, l'action de divers réducteurs a été étudiée sur les composés graphite - FeCl_3 . RÜDORFF (39) puis KLOTZ (40) emploient le sodium en solution dans l'ammoniac liquide. NOVIKOV (41) obtient des résultats comparables à l'aide du lithium diphenyle ou du complexe sodium naphthalène en solution dans le tétrahydrofurane. Les produits obtenus sont des mélanges de graphite et de fer métallique contenant souvent du chlorure alcalin, des traces de chlorure ferreux et dans certains cas des quantités importantes de solvant. Seule l'action ménagée de l'hydrogène vers 400°C conduit selon GROSS (4) à un composé intermédiaire qui ne présente pas les réflexions X des produits de départ (graphite, FeCl_3 , FeCl_2 et Fe). Plusieurs lavages à l'eau de ce produit réduit n'éliminent que 3% du chlorure ferreux contenu et l'analyse chimique révèle un rapport atomique $\frac{\text{Cl}}{\text{Fe}}$ voisin de 2. Chauffé au dessus du point de fusion de l'halogénure libre, ce composé formulé $\text{C}_{8,6}\text{FeCl}_2$ se transforme irréversiblement en un mélange de graphite et de chlorure ferreux.

Les diagrammes X obtenus par GROSS (4) puis par NOVIKOV (42) sont en bon accord et permettent d'affirmer que lors de la réduction partielle par l'hydrogène le stade du composé de départ est conservé.



L'existence de ce composé graphite - FeCl_2 inaccessible par synthèse directe est confirmée par les travaux effectués à l'aide de la spectroscopie Mossbauer en particulier ceux de HOOLEY (43) puis de

NOVIKOV (42). De son côté, GRIGUTSCH (44) obtient des spectres Mossbauer identiques sur des composés graphite - FeCl_3 préparés à des températures supérieures à 380°C ce qui en accord avec les travaux de GROSS (4) lui permet de dire qu'un chauffage prolongé à température élevée (380 à 520°C) provoque in situ une dissociation partielle du trichlorure ferrique selon le mécanisme $2 \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$.

Jusqu'ici aucun autre composé intermédiaire de ce type n'a été signalé. L'action ménagée de l'hydrogène vers 450°C sur les composés du chlorure cuivrique de même que leur chauffage prolongé sous azote à 600°C conduit à des produits pour lesquels GROSS (4) détermine un rapport molaire $\frac{\text{Cl}}{\text{Cu}}$ voisin de 1. Mais les clichés X obtenus montrent sans ambiguïté la présence de graphite et de chlorure cuivreux cristallisant sous sa forme habituelle.

Les acides dilués (HCl 5% et HNO_3 5%) qui éliminent la totalité du cuivre présent dans les composés partiellement réduits sont sans action lorsque ceux-ci ne contiennent que du monochlorure. L'halogénure se trouve donc vraisemblablement inclus entre les feuillets graphitiques.

b) Réduction ménagée du chlorure d'or inséré

Facilement réalisable (cf. 1 - 3 - b), la réduction par l'hydrogène moléculaire du trichlorure d'or inséré a été méthodiquement suivie.

α) action de l'hydrogène moléculaire

L'hydrogène ramène le trichlorure d'or à l'état métallique dès 150°C , c'est-à-dire à une température bien inférieure à la température de dissociation ($\sim 290^\circ\text{C}$) des composés graphite - AuCl_3 , relevée sur notre courbe thermogravimétrique (cf. 1 - 6 - c). Chauffé sous courant de gaz inerte, le trichlorure se dissocie en monochlorure vers 200°C puis en or vers 270°C .

La réduction a été réalisée sur divers types d'échantillons.

- Cas des poudres : graphite de Ceylan de granulométrie comprise entre 40 et 100 μ correspondant généralement à des produits riches en trichlorure, ces poudres ont été chauffées sous courant d'hydrogène sec à 180°C ou 150°C. La montée en température est effectuée progressivement en 2 heures.

Au cours de la réaction, les poudres bleutées noircissent lentement puis deviennent gris - jaunâtre. Elles ne s'agglomèrent pas, ne s'exfolient pas mais au contraire diminuent légèrement de volume. Le chlorure d'hydrogène formé est dissous dans l'eau. La quantité d'ions chlorure éliminés est déterminée par argentimétrie. Chaque produit est ensuite soumis à l'analyse radiocristallographique.

Les clichés Debye-Scherrer rassemblés dans la planche I montrent qu'à 180°C, 12 heures suffisent pour obtenir des produits ne présentant que les réflexions caractéristiques du graphite et de l'or métallique, la quantité d'halogène analysé correspondant alors à la totalité du chlore contenu initialement dans le composé d'insertion. (voir p. 117). Ce résultat peut être atteint à 150°C mais en 48 heures (voir planche II, p. 119).

A cette même température, 75% du chlore initial sont éliminés en 24 heures, 43% en 12 heures et 30% en 6 heures. Les clichés X (planche II) correspondant à ces produits partiellement réduits montrent des réflexions d'intensité variable mais qui appartiennent toutes soit au graphite, soit à l'or métallique, soit au composé de départ.

Aucune autre réflexion ne peut être attribuée à un composé d'insertion du chlorure aureux dans le graphite, ni même au monochlorure libre.

- Cas des échantillons de pyrographite : les essais ont été effectués sur des plaquettes de PGCL après insertion du trichlorure d'or. On constate que dans les conditions optimales de réduction (à 180°C), les échantillons de composition voisine de $C_{12}AuCl_3$ accusent au bout de 4 semaines une perte de poids ne correspondant qu'à 55% du chlore initial.

Ces plaquettes de dimensions 10 x 5 x 3 mm présentent en cours de réaction des variations d'épaisseur (diminution sur les bords) et de couleur (bleu au noir) inverses de celles observées lors de l'insertion. La couleur jaune - or des tranches atteste la présence de particules d'or sur la périphérie des feuillets, mais l'observation au microscope à balayage en montrera une petite quantité au coeur de l'échantillon à la surface des feuillets généralement plissés. Les échantillons réduits présentent une résistance au clivage, encore plus grande que les composés de départ.

Les diagrammes X effectués au compteur en réflexion sur ces plaquettes partiellement réduites révèlent sur les bords des échantillons du graphite et de l'or métallique, au coeur des mélanges de stades plus pauvres et de l'or.

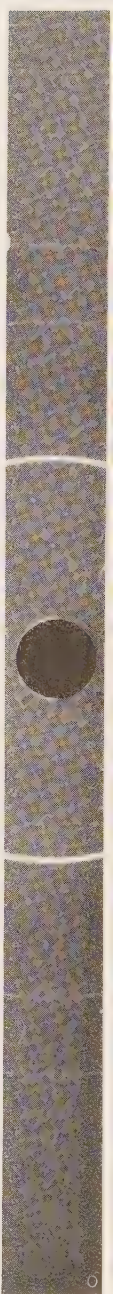
La présence de ces composés pauvres paraît indiquer que l'insertion du trichlorure vapeur dans ces graphites pyrolytiques où l'on observe parfois des mélanges de stades (cf. 1 - 4 - d) comme sa réduction ne s'effectue pas uniformément dans tous les intervalles entre feuillets graphitiques. L'absence de monochlorure nous indique encore que l'hydrogène réduit directement le trichlorure à l'état métallique.

β) action de l'hydrogène atomique

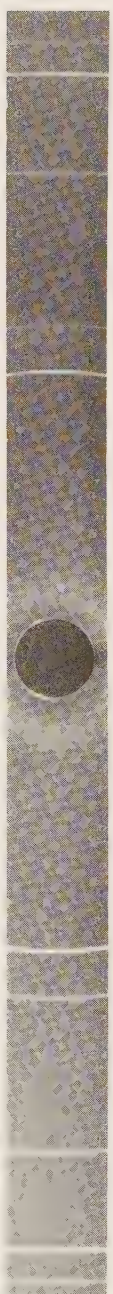
Bien que très basse, la température à laquelle s'effectue la réduction par l'hydrogène moléculaire est favorable à la migration du trichlorure vers l'extérieur des feuillets graphitiques.

Nous avons donc tentés d'effectuer la réduction à température ambiante à l'aide d'atomes d'hydrogène. Les essais ont été réalisés en

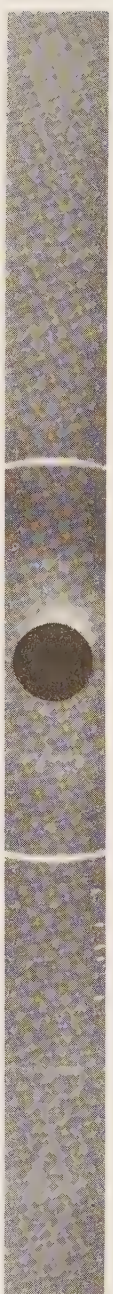
Planche I



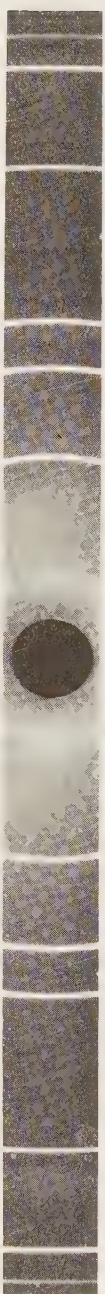
Graphite de Ceylan



Or



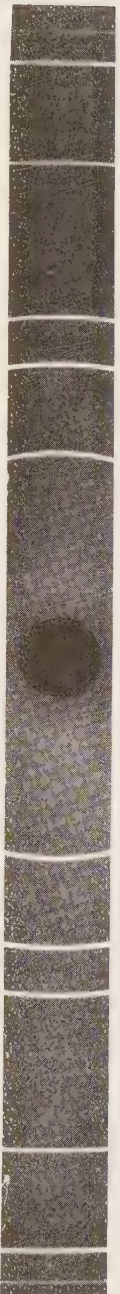
C₁₂₆ Au Cl₃



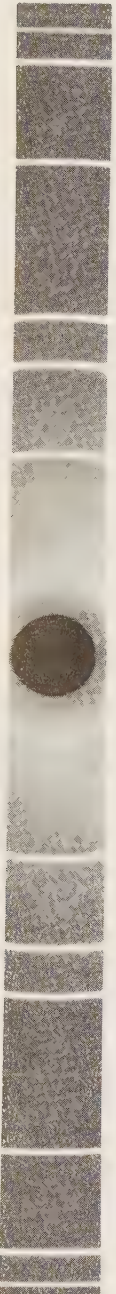
180°C - 96 h



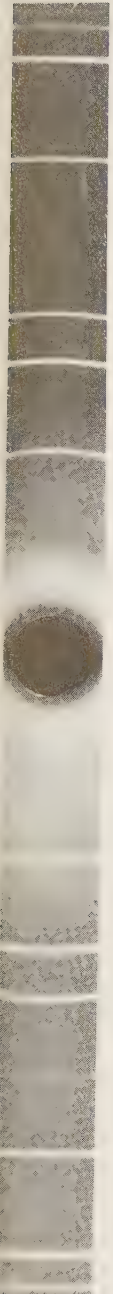
180°C - 72 h



180°C - 48 h



180°C - 24 h



180°C - 12 h

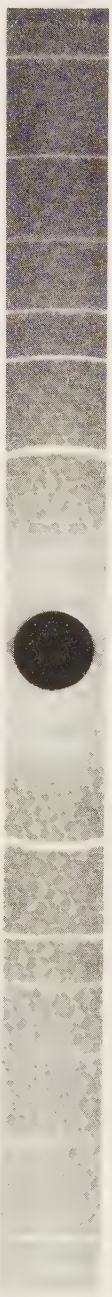
Planche II



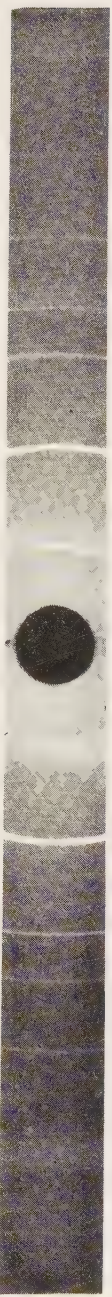
150°C - 4.8 h



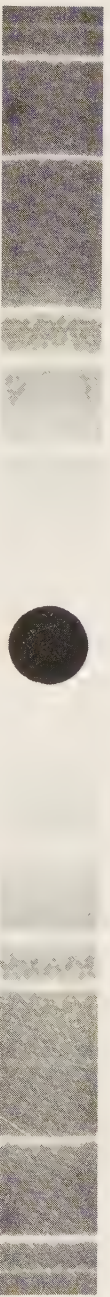
150°C - 24 h
75%



150°C - 12 h
4.3%



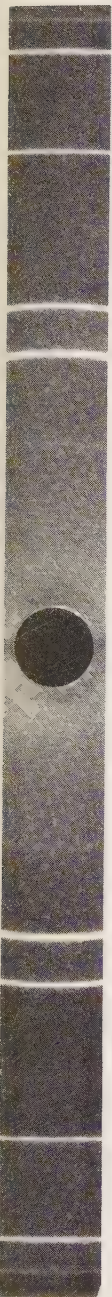
150°C - 6 h
30%



réduction partielle par
voie électrochimique



réduction par le potassium



réduction par l'hydrazine

collaboration avec Monsieur C. LEDE (Attaché de Recherches CNRS, au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - NANCY).

L'appareillage utilisé, permet à l'aide d'un guide d'ondes, de rompre par excitation à des fréquences élevées les molécules d'un courant d'hydrogène sous basse pression (5 à 10 torrs). La présence d'atomes d'hydrogène estimée à 10% est au préalable contrôlée en bout de "flamme" par l'incandescence d'un fil de tungstène.

Les poudres bleutées ($\phi < 200 \mu$) disposées sur un porte-échantillon offrant une grande surface de contact sont maintenues devant "la flamme" dans une zone où la température est très voisine de l'ambiante.

Au bout de quelques dizaines de secondes, elles noircissent puis prennent une teinte or très vive. La réaction est hétérogène le long du porte-échantillon ; seuls les grains situés dans la zone frontale jaunissent, ceux de la partie arrière restent bleus. Aucun changement n'est observé si l'on poursuit plus longuement l'exposition.

Placés dans la pointe de la flamme, les poudres s'exfolient presque instantanément et de l'or est déposé sur les parois du réacteur.

L'hétérogénéité des produits obtenus et les très faibles quantités de matière utilisée (quelques dizaines de mg) ne nous ont pas incités à en faire des études radiocristallographiques. Cependant l'observation à la loupe binoculaire des particules jaunes non exfoliées montre que les grains de carbone subissent une véritable métallisation. Une fois écrasés, ces grains présentent un coeur bleu.

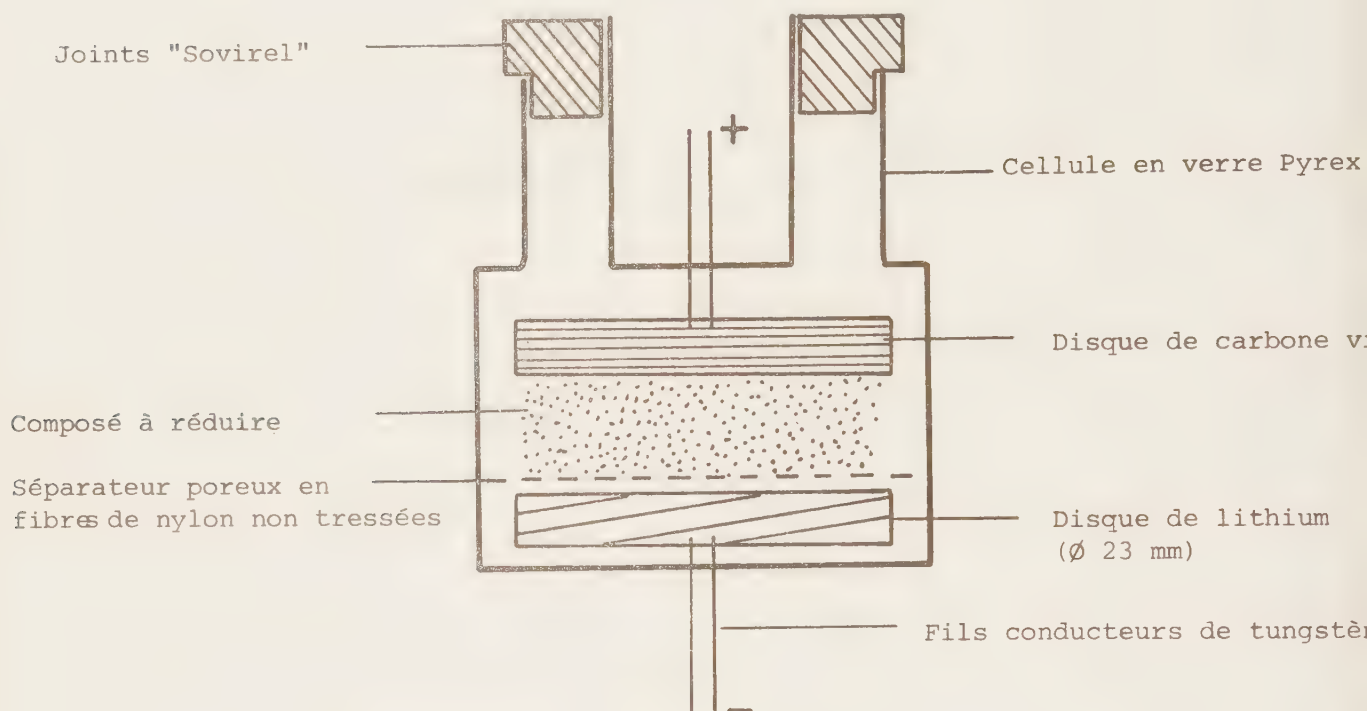
Ces essais nous permettent donc de dire que si l'hydrogène atomique réduit le trichlorure d'or à l'ambiante, son action conduit à des poudres très hétérogènes : la partie extérieure des grains est formée d'or et de graphite, le coeur étant vraisemblablement constitué du produit de départ.

γ) Réduction par voie électrochimique

Les essais ont été effectués au laboratoire d'adsorption et

de réaction sur solide par Monsieur Ph. TOUZAIN, Maître-Assistant à l'Université Scientifique et médicale de Grenoble, selon sa méthode que nous présentons brièvement :

Une cellule du type (-) Li/électrolyte organique/composé d'insertion (+) est réalisée selon le schéma suivant :



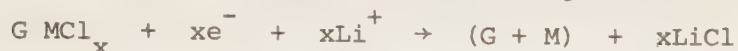
L'électrolyte est constitué par une solution molaire de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène qui est connu pour son extrême stabilité vis-à-vis du lithium.

Le composé $C_{24}AuCl_3$ ($\phi < 40\mu$) introduit dans la cellule sous atmosphère rigoureusement anhydre est comprimé entre le séparateur et le collecteur de courant formé par un disque de carbone vitreux. La pile ainsi constituée est déchargée sur une résistance. Les réactions aux électrodes sont les suivantes :

- à l'anode : formation d'ions lithium qui diffusent dans l'électrolyte



- à la cathode : réduction de l'halogénure métallique



(L'expérience montre que les ions lithium solvatés pénètrent entre les feuillets à la rencontre de l'halogénure inséré).

Dans le circuit de décharge, un intégrateur permet à tous moments de connaître la quantité de coulombs ayant traversé le circuit. Connaissant le poids du produit introduit dans la cellule (quelques centaines de mg), il est facile de calculer la capacité coulombique de la pile et par suite d'établir des décharges correspondant à la réduction partielle ou totale de l'halogénure inséré. Les produits obtenus sont ensuite lavés au chloroforme et séchés sous vide.

Les clichés obtenus selon la méthode de Debye et Scherrer sur les produits obtenus "après réduction au 2/3" ($AuCl_3 \rightarrow AuCl$) présentent des réflexions larges et diffuses (cf. planche II, page 119). Parmi celles-ci, les plus intenses correspondent au graphite et à l'or métallique. Les raies supplémentaires d'indexation incertaine peuvent en partie correspondre à des réflexions du chlorure de lithium ou de composés de stades inférieurs.

Les clichés d'un même échantillon diffèrent parfois et sont de qualité insuffisante pour établir une hypothèse sûre quant à la formation d'un composé intermédiaire de type graphite - $AuCl$. Toutefois, aucun d'entre eux ne nous a permis de mettre en évidence la présence de monochlorure d'or.

Un chauffage prolongé vers 300°C provoque une exfoliation très importante de ces produits réduits, qui perdent alors des quantités non négligeables de carbonate de propylène (50% en poids).

Les diagrammes X obtenus sur ces produits exfoliés ne présentent que les réflexions caractéristiques de l'or, celles du graphite étant absentes ou considérablement atténuées et élargies.

La présence des réflexions du chlorure de lithium dans les diagrammes X obtenus sur des produits réduits puis lavés indique que tout comme des molécules de carbonate de propylène des ions Li^+ pénètrent entre les feuillets graphitiques lors de la réduction.

3 - 3 - REDUCTION TOTALE D'HALOGENURES INSERES

a) Rappel bibliographique relatif à la réduction totale du chlorure ferrique inséré.

Alors que KLOTZ et SCHNEIDER (40) signalent la réduction virtuellement complète du trichlorure ferrique inséré par une quantité équivalente de sodium en solution dans l'ammoniac liquide, GROSS (4) montrera que l'action de l'hydrogène menée très méthodiquement de 700 à 1300°C conduit à des produits contenant des quantités notables de chlore d'ailleurs plus fortes dans les graphites naturels (20 à 33% du chlore initial non réduit) que dans les graphites artificiels (6% du chlore initial non réduit). L'action répétée du potassium sur des produits déjà réduits à l'hydrogène à 1300°C, suivie d'une distillation du chlorure formé sous courant de gaz inerte conduit à des produits contenant 1 à 3% du chlore initial. La réduction du chlorure cuivrique inséré est plus incomplète encore (21 à 47% du chlore initial non réduit par l'hydrogène à 1300°C pour les graphites naturels)

Selon GROSS (4), les clichés obtenus par diffraction X des composés graphite - FeCl_3 totalement réduits ne présentent que les raies du graphite et du fer métallique.

Mais KNAPPWOST et METZ (45) qui emploient le sodium en solution dans l'ammoniac liquide et NOVIKOV et VOLPIN (41) qui réduisent par action de l'hydrogène à 700°C aboutissent à des résultats nouveaux.

Si ces auteurs retrouvent sur leurs clichés de diffraction, les réflexions du graphite et du fer métallique, ils indexent quelques raies supplémentaires comme les réflexions 001, 002, 003 d'un composé lamellaire du 1er stade graphite - fer dont la période d'identité voisine de 5,80 Å correspondrait à la somme (5,98 Å) de l'épaisseur d'un feuillet graphitique (3,35 Å) et d'un plan monoatomique de fer (2,54 Å).

Malheureusement, leurs mesures magnétiques d'ailleurs discordantes révèlent dans ces composés des interactions ferromagnétiques

équivalentes à celles observées dans le fer pur. Les travaux récents de TRICKER (46) confirment la présence dans les composés graphite - FeCl_3 réduits par le potassium vers 350°C , d'îlots de fer α dont l'état de division est suffisant pour que TAMARU (47) ait breveté ces produits comme catalyseurs pour la synthèse de l'ammoniac.

b) Etude expérimentale de la réduction totale du trichlorure d'or inséré

a) Détermination du chlore résiduel

Elle a été réalisée sur des composés pulvérulents après réduction totale par l'hydrogène vers 180°C . La comparaison entre le chlore initial (calculé à partir du gain de poids du graphite en supposant le chlorure inséré stoechiométrique) et le chlore enlevé (déterminé par argentimétrie après absorption du chlorure d'hydrogène) donne des pourcentages résiduels de 1 à 2%.

Composé	$\Delta m/m\%$	% de chlore résiduel
$\text{C}_{12,6}\text{AuCl}_3$	200	2%
$\text{C}_{15}\text{AuCl}_3$	169	1%
$\text{C}_{18,5}\text{AuCl}_3$	136	2%

D'autre part, l'analyse argentimétrique de la solution de thiosulfate de sodium recueillant le gaz après combustion dans l'oxygène d'une faible quantité de produit réduit (100 mg) ne permet pas de déceler la présence de chlore. On peut donc admettre que la totalité du chlore est éliminé lors de la réduction par l'hydrogène.

Ce résultat diffère profondément de ceux obtenus par GROSS (4) lors de la réduction par l'hydrogène des chlorures ferrique et cuivrique qui reste toujours incomplète.

Les produits obtenus par réduction totale à l'hydrogène des composés voisins de $C_{12}AuCl_3$ peuvent contenir en poids plus d'or que de carbone.

β) Dimensions des particules d'or

L'examen des clichés Debye Scherrer correspondant à des produits totalement réduits par l'hydrogène (planches I et II, pages 117 et 119) révèlent des mélanges de graphite et d'or métallique comparables à ceux que GROSS (4) a signalés lors de la réduction totale des composés graphite - $FeCl_3$.

Aucune réflexion supplémentaire ne permet d'envisager l'existence d'un composé lamellaire de l'or dans le graphite.

La plupart des auteurs signalent la présence de fines particules métalliques dans les produits obtenus par réduction d'halogénures insérés. Aucun d'entre-eux n'en a précisé les dimensions.

Il nous a paru essentiel d'effectuer ce travail dans le cas de l'or. Le matériau carboné de départ et le réducteur ont été variés dans la mesure de nos possibilités.

Les dimensions de particules sont déterminées à partir des largeurs des réflexions X à l'aide de la formule de Scherrer :

$$L_o = \frac{\lambda}{\Delta'(2\theta) \cos \theta}$$

(A)

λ_{Cu}	=	longueur d'onde de la radiation X, soit ici $1,549 \text{ \AA}$ (CuK_{α})
$\cos \theta$	=	cosinus de l'angle de Bragg
$\Delta'(2\theta)$	=	largeur à mi-hauteur de raie
L_o (A)	=	diamètre moyen des particules.

On constate que même une poudre parfaitement cristallisée en grains assez gros (1μ) produit des réflexions d'une certaine largeur à cause des facteurs expérimentaux d'élargissement (largeur spec-

trale de la radiation utilisée, séparation des doublets K_{α_1} et K_{α_2} , adsorption de la poudre). Il faut donc comparer la largeur des raies (Δ'_1) du corps étudié avec celles (Δ'_0) très voisines et théoriquement infiniment fines d'une substance étalon, le diagramme étant pris dans des conditions expérimentales aussi identiques que possible. En théorie, on admet que la valeur corrigée est très proche de $\Delta'(2\theta) = \sqrt{\Delta'^2_1 - \Delta'^2_0}$.

Aux enregistrements photographiques (Debye-Scherrer) ne permettant pas d'observer avec précision des réflexions larges et diffuses sur des fonds continus élevés, nous avons préféré les enregistrements au diffractomètre à compteur donnant des diagrammes avec un élargissement géométrique minimal et à fond continu très réduit, grâce à l'emploi d'une fente avant compteur d'ouverture extrêmement petite et constante durant toutes les mesures.

Notons aussi que dans l'appareil normal où l'échantillon est utilisé en réflexion, une cause géométrique importante de l'élargissement des raies est la pénétration des rayons dans les substances irradiées. Pour l'éviter, il faut utiliser l'échantillon en couche mince, au prix d'une diminution d'intensité. Pratiquement, les poudres sont pastillées sur un porte-échantillon en laiton ($\varnothing \approx 20$ mm) n'apportant aucune réflexion parasite dans les domaines angulaires observés. Ces pastilles de faible épaisseur (~ 1 mm) tournent dans le faisceau.

Parmi les substances parfaitement cristallisées que nous avons essayées (NaCl, MgO, Ni, Ta, Au) la poudre d'or ($\varnothing < 10\mu$) recuite sous vide à 900°C présentait les réflexions les plus fines. Nous l'avons choisie comme substance étalon.

Les dimensions des particules d'or présentes dans tous les produits réduits, ont été calculées d'après les élargissements des réflexions 111, 200 et 220.

Matériau carboné de départ	Composé	Réducteur			Voie élec- trochimique
		H ₂	K	N ₂ H ₄	
<u>Graphite artificiel</u> LZ-KS02 ø < 2 μ	C ₁₂ AuCl ₃	1300-2000 Å			
<u>Graphite naturel de Ceylan</u> ø < 40 μ	C ₁₂ AuCl ₃	2000-3500 Å	1700 à 2300 Å	1100 à 1400 Å	
ø < 40 μ	C ₂₄ AuCl ₃	1700-2300 Å	600 à 1000 Å	600 à 800 Å	600 à 1000 Å
<u>Coke de pétrole</u> HTT = 1600°C ø < 100 μ	C ₁₄ AuCl ₃	1000 à 1600 Å	500-1200 Å	700 - 900 Å	
HTT = 1250°C ø < 40 μ	C ₁₂ AuCl ₃	1200 à 1500 Å	1000 à 2300 Å	1100-1500 Å	
<u>Coke d'an- thracène</u> HTT = 950°C ø < 80 μ	C ₁₉ AuCl ₃	1400 à 2000 Å	1000 à 1600 Å		
<u>Fibres de polyacrylo- nytrile</u> Fragments de 3mm de long et de 10 μ de diamètre	C ₂₈ AuCl ₃	400 à 700 Å		800-1400 Å	250 Å
PGCCL 10x5x3mm	C ₁₂ AuCl ₃	Visible à la loupe bi- noculaire			

Ces résultats traduisent en fait des valeurs moyennes. Il est très probable que les dimensions des particules sont inégalement réparties entre 400 et 3500 Å. Certaines d'entre-elles, observées dans

les fibres peuvent atteindre 250 Å⁰ tandis que d'autres plus grosses sont visibles à la loupe binoculaire dans la plupart des composés réduits.

La présence de ces particules de gros diamètre a pour effet d'affiner les réflexions étudiées. Cet effet est parfois très marqué pour quelques produits réduits. Les réflexions X de la phase métallique sont alors fines et symétriques dans leur partie supérieure, larges et asymétriques dans leur partie inférieure.

La comparaison des diagrammes permet néanmoins quelques constatations :

- les cristallites obtenus paraissent d'autant plus petits que le composé de départ est plus pauvre en halogénure métallique et que sa granulométrie est fine
- les dimensions de ces particules varient sensiblement, en fonction du matériau carboné de départ et du réducteur.

Quelques réflexions 111 ont été reproduites d'après les diagrammes de diffraction des produits obtenus par réduction des composés pulvérulents $C_{24}AuCl_3$ et fibreux $C_{28}AuCl_3$ (voir pages 131 et 132).

Remarque

L'action du potassium liquide suivie d'une distillation de l'excès, d'un lavage à l'eau bouillante et d'un séchage sous vide conduit à des produits contenant des impuretés (KCl) incluses dans le matériau carboné. Les réflexions du chlorure alcalin sont identifiées sur les clichés Debye-Scherrer (planche II, page 119), qui présentent aussi les raies du graphite et de l'or.

L'action de l'hydrazine qui se manifeste par un important dégagement gazeux et un gonflement des poudres conduit en quelques jours à des produits qui une fois séchés à l'étuve donnent des clichés photographiques ne comportant que les raies du graphite et de l'or (planche II, page 119).

γ) Forme et localisation des particules d'or dispersées dans la phase carbonée

Les rapports théoriques des intensités des réflexions 111, 200 et 220 de l'or, sont égales à 1, 1/2 et 1/3. Bien vérifiées sur la poudre d'or étalon, ces rapports varient notablement d'un échantillon à l'autre dans le cas des dispersions d'or dans les matériaux carbonés. Si les valeurs théoriques se retrouvent sur certains échantillons, on trouve fréquemment des rapports voisins de 1, 1/2, 7 et 1/4 et on peut aller jusqu'à 1, 1/3 et 1/5.

Dans les produits de réduction comprenant des impuretés (LiCl, KCl...) les fluctuations des rapports d'intensité peuvent s'expliquer en partie par une absorption non uniforme des rayons X. Dans les produits purs, elles indiquent que les plans (111) sont plus nombreux et mieux organisés que les autres. Ces plans sont vraisemblablement parallèles aux feuillets carbonés.

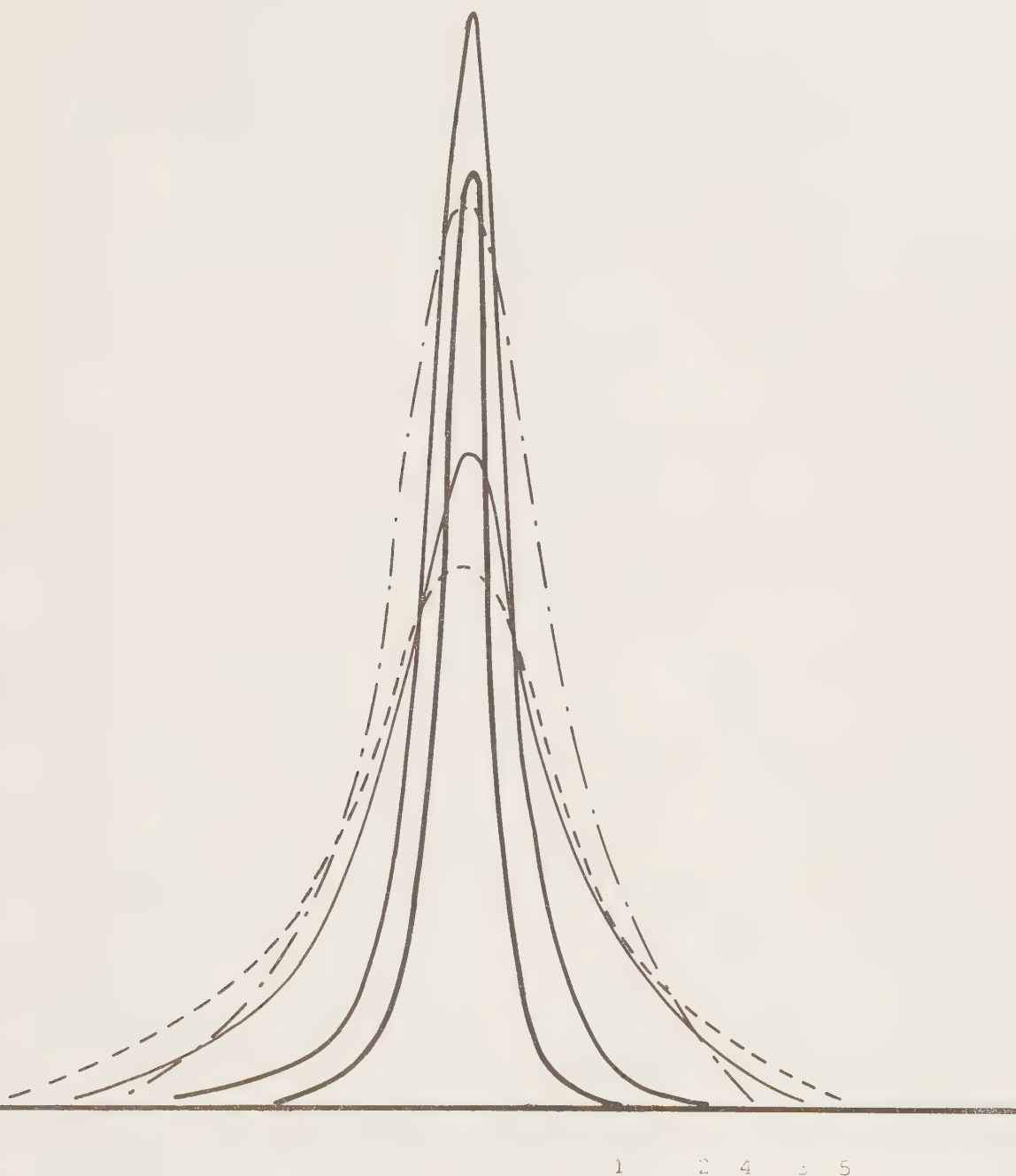
En effet, EVANS (48) a montré que la condensation de vapeur d'or sur des particules de graphite conduit à la formation de particules métalliques de texture [111] dont les plans (111) de densité maximale sont parallèles au plan de base (0001) du graphite et dont la croissance s'effectue dans la direction [111] normale au plan de dépôt.

Cependant, les diagrammes X obtenus en réflexion (cf. 1-3 d) sur des échantillons de pyrographite totalement réduits montrent à côté des réflexions 001 du graphite, les raies 111, 200 et 220 de l'or métallique dont les rapports d'intensité sont très voisins des valeurs théoriques sans doute à cause des grosses particules situées au bord des feuillets.

Les largeurs à mi-hauteur de raies indiquent pour la plupart des poudres réduites (ex : $C_{24}AuCl_3$ réduit par voie électrochimique) des particules d'or à peine plus grandes ($900 \text{ \AA}$) dans la direction [111] que ($640 \text{ \AA}$ et $680 \text{ \AA}$) dans les directions [220] et [200] (voir p.133).

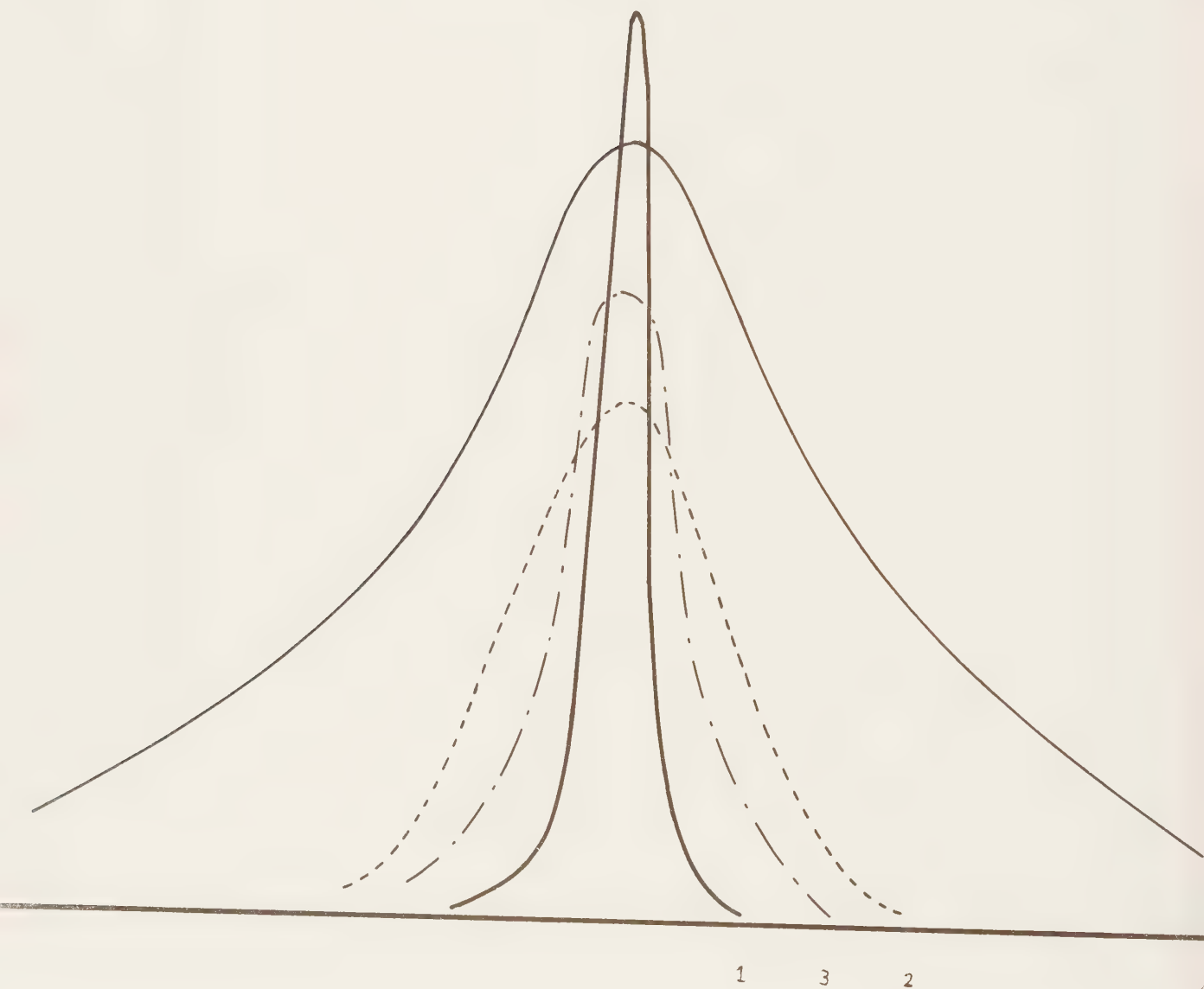
Dans le cas des fibres AG réduites par voie électrochimique,

Largeurs comparées des réflexions 111 de l'or métallique
 obtenues par diffraction X des composés $C_{24}AuCl_3$ réduits
 ($\phi < 40\mu$)



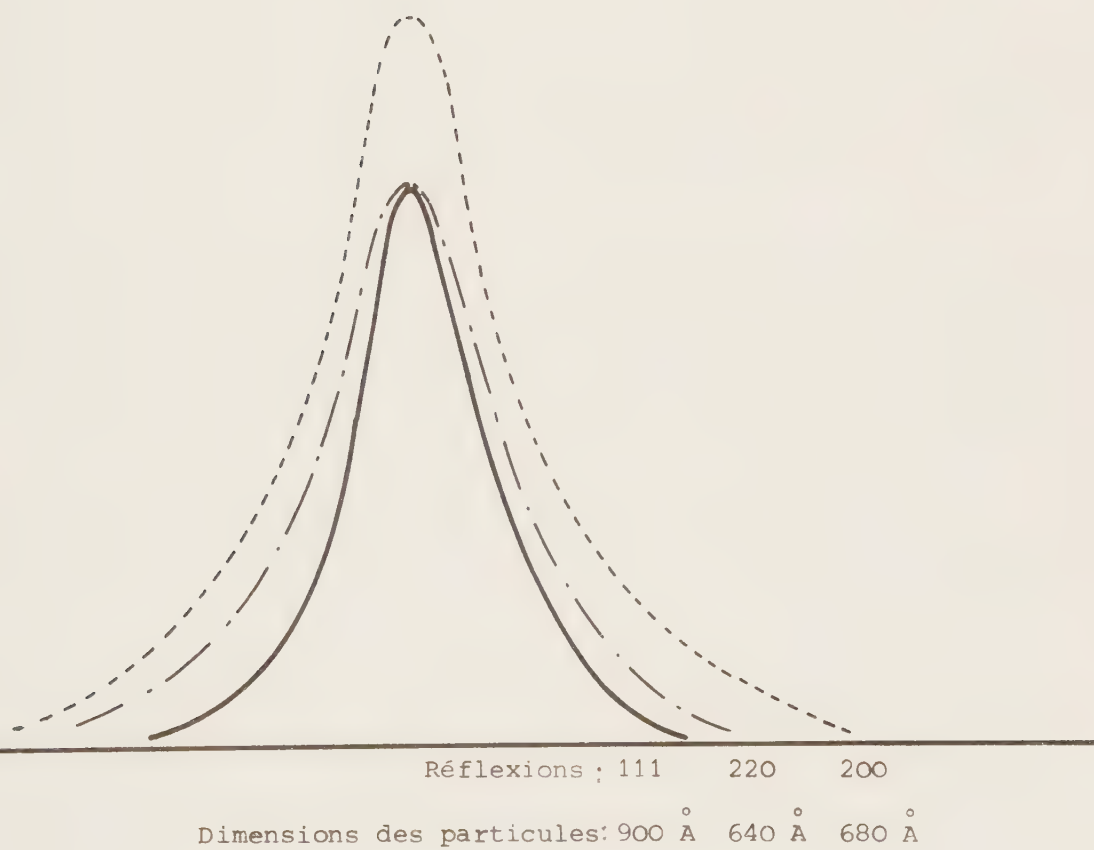
- Poudre d'or étalon 1
- $C_{24}AuCl_3$ réduit : 2 (hydrogène), 3 (potassium), 4 (hydrazine)
 5 (voie électrochimique)

Largeurs comparées des réflexions 111 de l'or métallique
obtenues par diffraction X de fibres AG18 réduites



- Poudre d'or étalon 1
- Fibres AG18 ($\sim \text{C}_{28}\text{AuCl}_3$) réduites : 2 (hydrogène), 3 (hydrazine)
4 (voie électrochimique)

Largeurs des réflexions X mesurées sur les produits de
réduction électrochimique d'un composé $C_{24}AuCl_3$ ($\varnothing < 40 \mu$)



les élargissements indiquent dans la direction $[111]$ les dimensions les plus petites (250 Å) qui aient pu être observées. Les diagrammes X correspondant à ces produits sont aussi obtenus par réflexion du faisceau X sur des fragments de fibres (3 mm de long) grossièrement agglomérés sous forme de pastille (cf. 3-3-b-β). Comme les réflexions 200 et 220 sont peu visibles sur le fond continu du diagramme, les dimensions correspondantes doivent être encore plus faibles.

Remarque

La réduction a pour conséquence de modifier aussi le diagramme de diffraction du graphite (planche II, page 119) obtenus sur les produits réduits par le potassium, l'hydrazine ou par voie électrochimique : la réflexion 002 (3,35 Å) est soit très élargie, soit très faible. Ces différences apparaissent peu dans les clichés (planche I, page 117) des produits réduits à l'hydrogène.

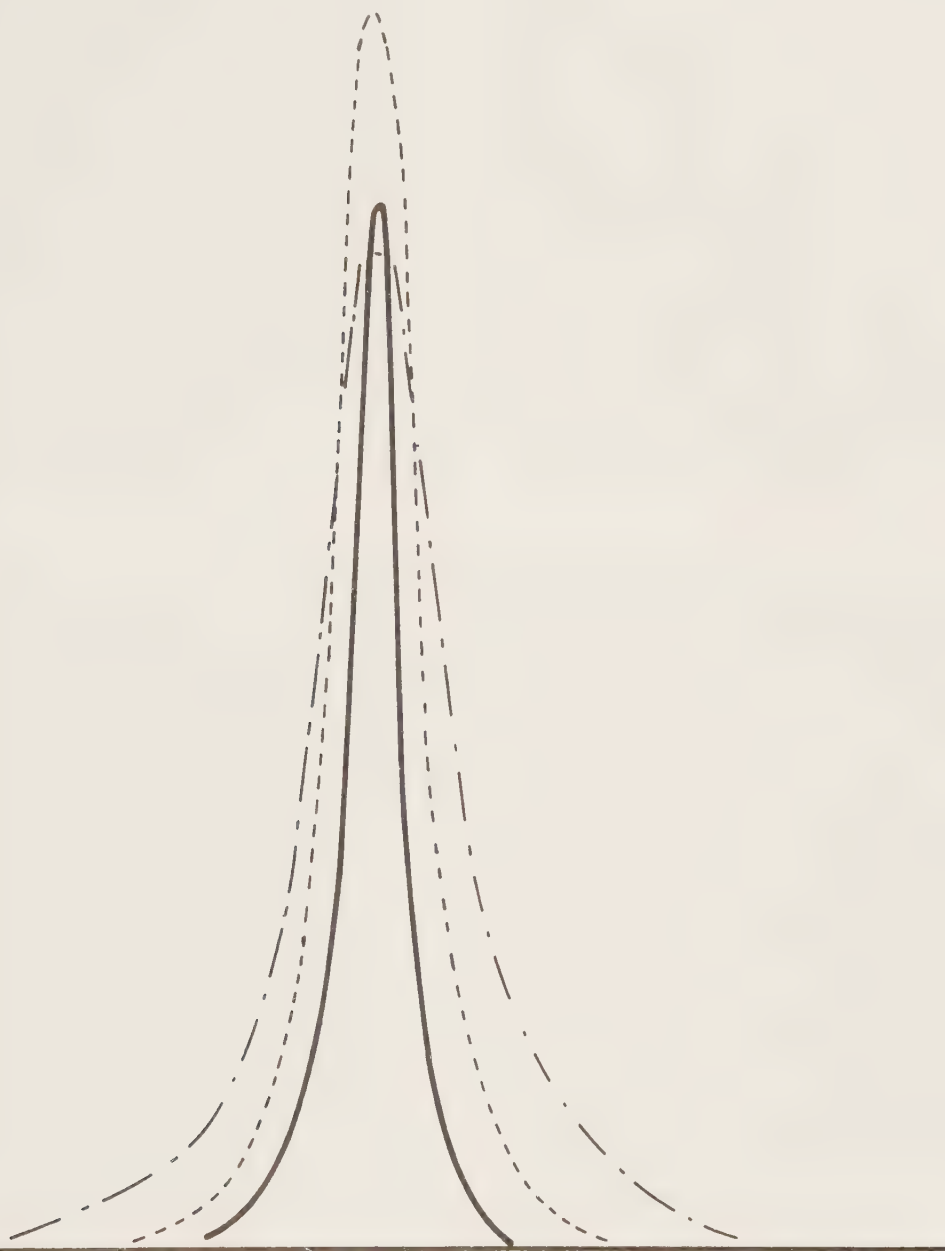
Il est vraisemblable que les impuretés solides (KCl, LiCl), liquides (molécules de carbonate de propylène) ou gazeuses (N_2 par décomposition de N_2H_4) présentes dans les composés réduits autrement que par l'hydrogène moléculaire déforment le réseau graphitique en particulier par soulèvement des feuillets.

δ) Influence d'un traitement thermique ou d'un traitement au chlore

Un recuit sous courant d'azote à 900°C ou 1100°C du produit contenant des particules de 1700 à 2300 Å obtenus par réduction totale à l'hydrogène du composé de formule voisine de $C_{12}AuCl_3$ ($\emptyset < 40\mu$) se traduit par un affinement des réflexions X qui deviennent alors semblables à celles de l'étalon. La coalescence des particules lors du traitement thermique est sans doute à l'origine de cet affinement.

Par contre, un chauffage sous courant de chlore à une température suffisamment élevée ($> 300^\circ C$) pour éviter l'insertion du trichlorure d'or entraîne le départ de $AuCl_3$ et produit un net élargissement des réflexions correspondant alors à des dimensions moyennes de 1000 Å.

Influence d'un traitement thermique et d'un traitement au chlore
sur la largeur de la réflexion 111



- Poudre d'or étalon et produit réduit après recuit à 900° sous azote 1
- Produit réduit sous hydrogène avant recuit 2
- Produit réduit chauffé à 300° sous courant de chlore 3

On observe aussi un élargissement assez sensible de la base des pics, qui s'explique par la présence de particules plus petites. Ce phénomène n'apparaît pas dans les diagrammes de poudres recuites à 900°C probablement parce que les faisceaux X diffractés par les cristallites de petites dimensions sont faibles et totalement absorbés par les plus grosses particules.

Ces observations donnent à penser que les particules les plus fines sont situées en profondeur entre les feuillets carbonés alors que les plus grosses qui disparaissent sous l'action du chlore sont à la périphérie des grains.

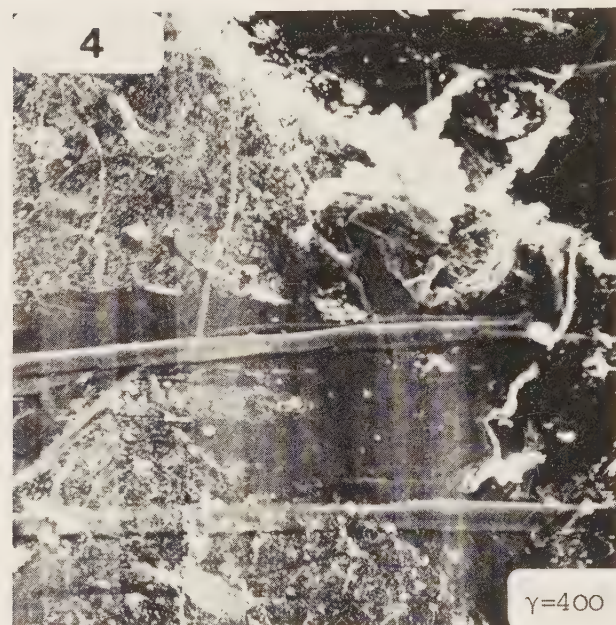
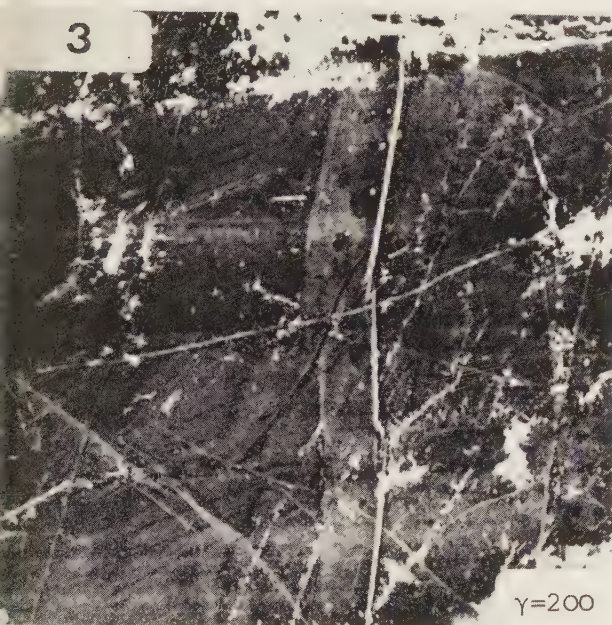
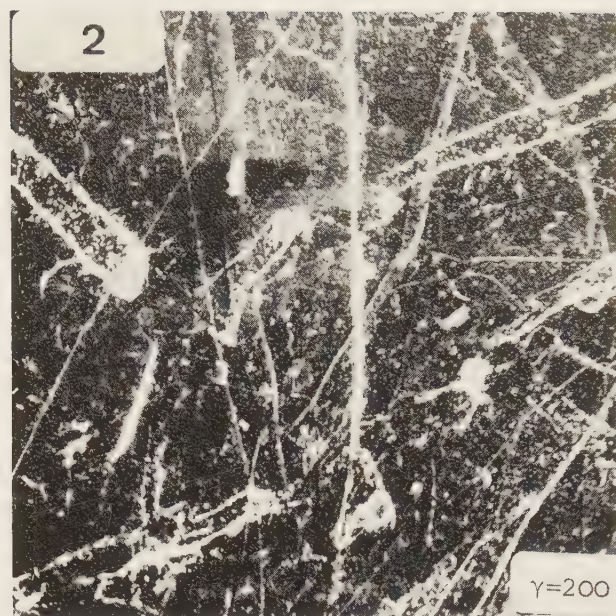
e) Aspect macroscopique des échantillons réduits

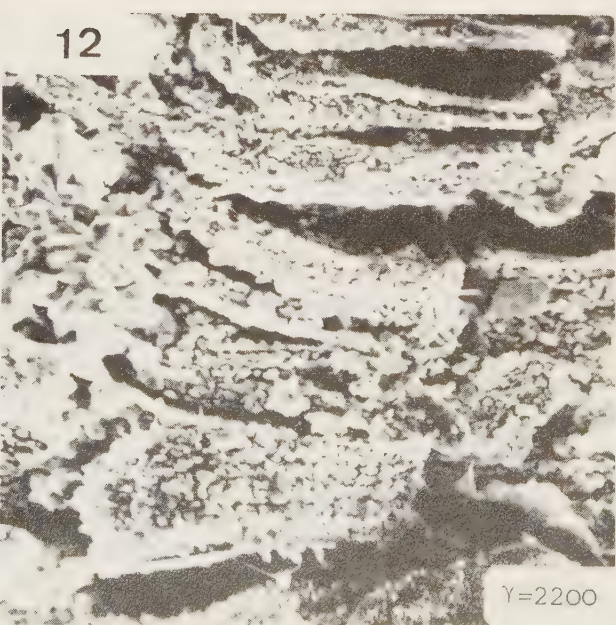
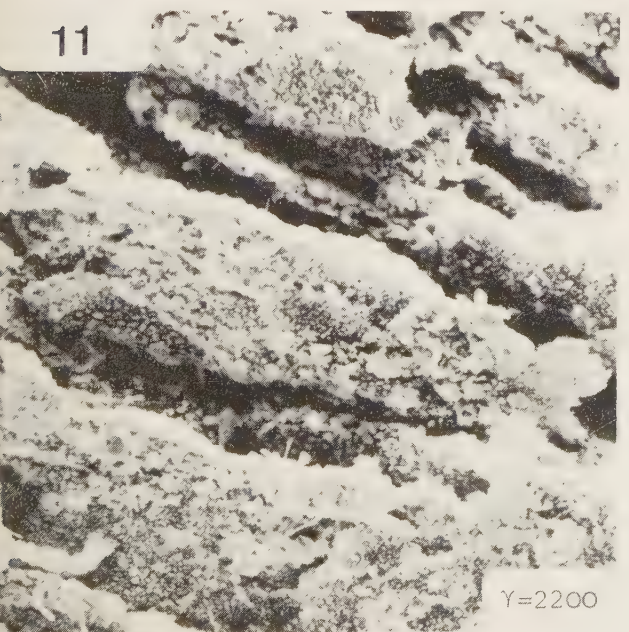
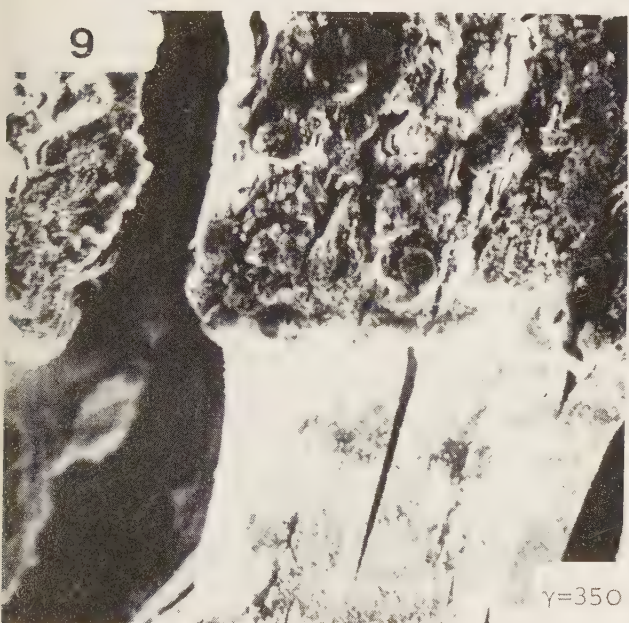
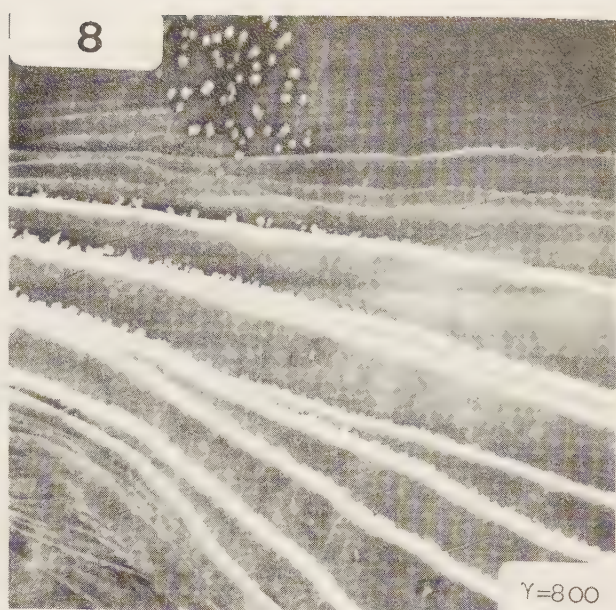
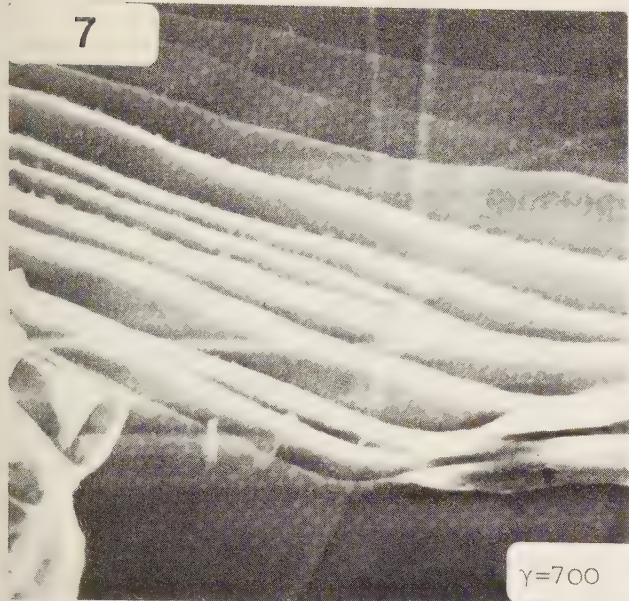
La surface des lamelles de pyrographite vierge ne présente généralement que peu de défauts (cliché 1) (voir page 137). L'insertion du trichlorure d'or suivie de sa réduction par l'hydrogène moléculaire conduit à des produits compacts, difficilement clivables dont les diagrammes X révèlent la présence de graphite et d'or métallique.

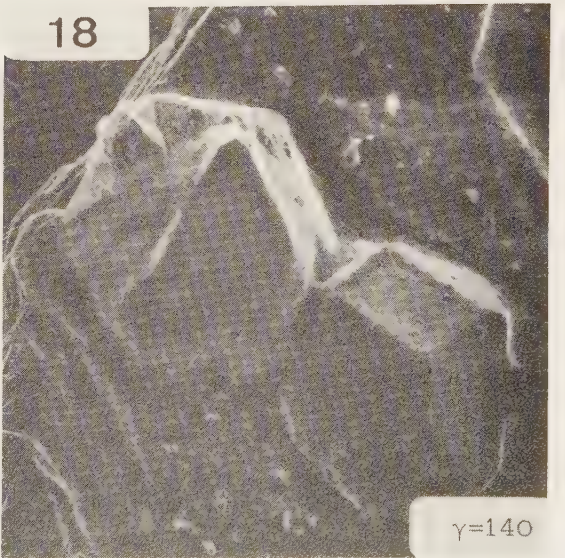
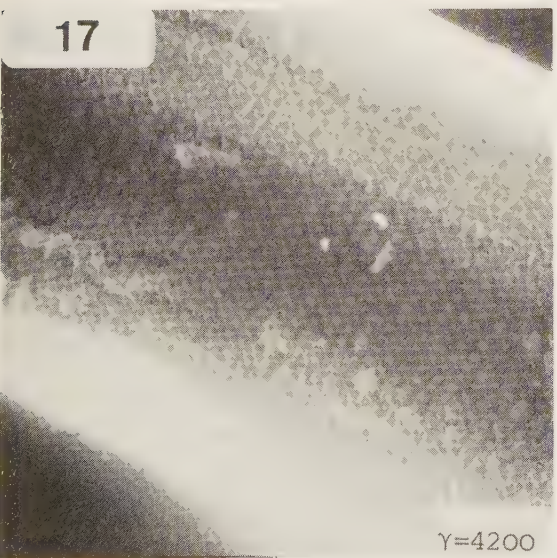
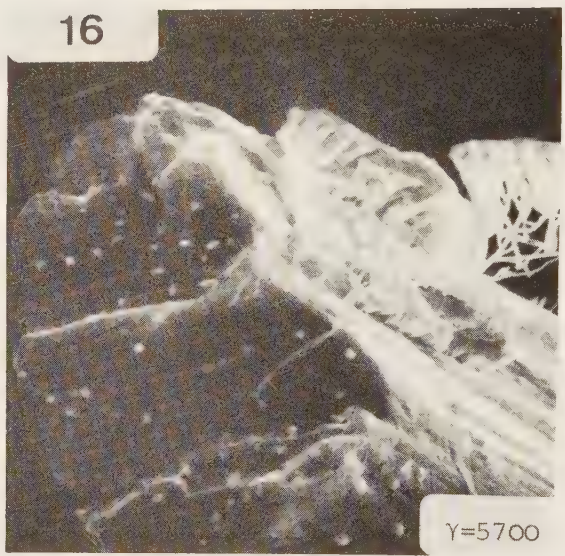
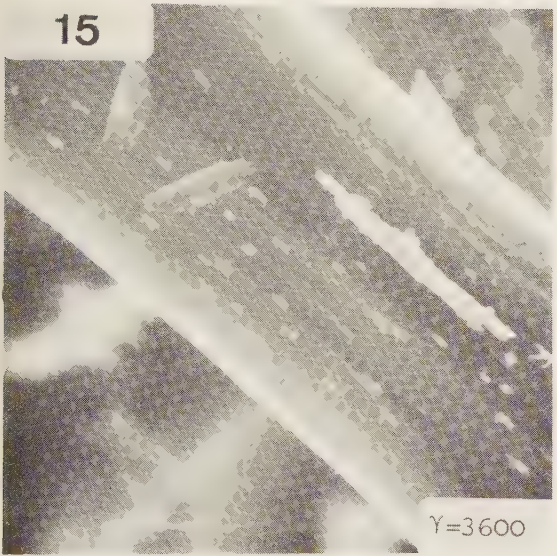
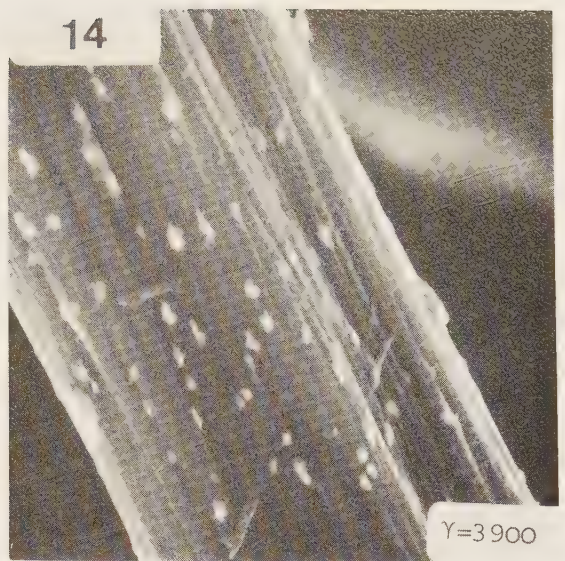
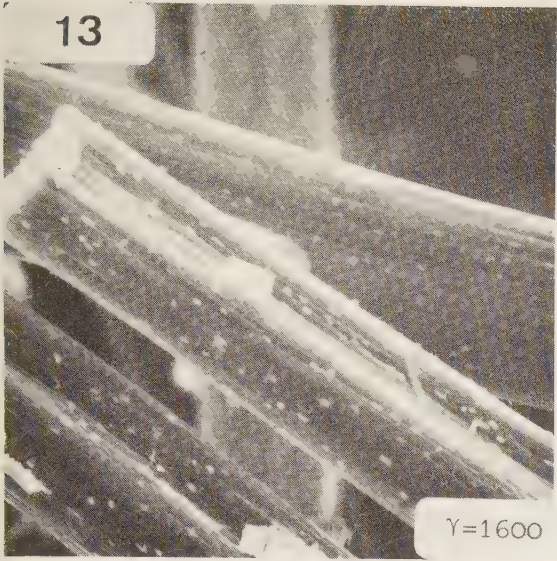
La surface des plaquettes présente alors de nombreuses perturbations : déchirures (clichés 2 et 3), replis (cliché 4) (voir page 137). Sur le bord des échantillons, certains feuillets éclatent laissant ainsi apercevoir un dépôt d'or métallique parfois linéaire (cliché 5) traduisant probablement la diffusion du réactif vers l'extérieur des feuillets.

Le clivage manuel de ces échantillons (cliché 6) conduit toujours à des feuillets plissés à la surface desquels on distingue les particules d'or métallique (clichés 7 et 8) (voir page 139). Ces échantillons compacts présentent sur leur tranche de nombreuses crevasses (cliché 9) dont l'observation à grandissement élevé montre des paquets de feuillets graphitiques disloqués les uns des autres et recouverts d'un important dépôt d'or métallique (clichés 10, 11 et 12) (voir page 139).

L'observation de fibres AG (diamètre moyen de 10 μ) réduites par l'hydrogène moléculaire montre bien à côté des particules de petits diamètres (clichés 13 et 14) (voir page 141) d'autres particules plus allongées (clichés 15 et 16). La surface de certaines fibres paraît forte-







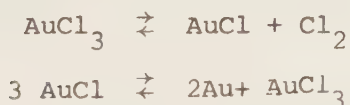
ment corrodée (cliché 17) après insertion et réduction de l'halogénure.

La vaporisation d'or métallique sur des lamelles de pyrographite conduit à des dépôts présentant des cristaux (cliché 18) (voir page 141) dont le plan (111) repose sur le plan de base (0001) du graphite. La forme pyramidale de ces cristaux métalliques tend à confirmer que les cristallites croissent dans la direction $[111]$ perpendiculaire à ce plan de base.

c) Mécanisme de la réduction

La difficulté de réduction des composés graphite - FeCl_3 ou graphite - CuCl_2 comparée à celle des composés graphite - AuCl_3 ne peut être de nature thermodynamique. L'hydrogène réduit aisément les halogénures libres, et dans les composés d'insertion, ceux-ci sont faiblement liés au graphite.

La cinétique de réduction des halogénures insérés est sans doute gouvernée par la migration des réactifs entre les feuillets carbonés. La réduction complète du chlorure d'or inséré s'explique vraisemblablement par la facile dissociation du chlorure aurique et la tendance du chlorure aureux à la dismutation selon les réactions :



Ce mécanisme expliquerait assez bien la présence des particules de petites dimensions provenant de la dismutation du chlorure aureux en profondeur entre les feuillets carbonés, tandis que les plus grandes seraient dues à la réduction du chlorure aurique après migration vers la périphérie des grains de carbone.

3 - 4 - REDUCTION DES COMPOSES GRAPHITE - CrCl_3

Le trichlorure de chrome libre dont la réduction en dichlorure par l'hydrogène débute vers 500°C ne peut-être ramené à l'état métallique qu'à des températures voisines de 1200°C .

a) La réduction partielle d'un composé $\text{C}_{29}\text{CrCl}_3$ ($250 < \phi < 500\mu$) a donc été recherchée d'une part par action de l'hydrogène vers 600°C (42% du chlore initial éliminé en 6 heures), d'autre part par réduction électrochimique.

Comparés à la page suivante, les diagrammes A et B (transmission MoK_α) de ces produits partiellement réduits sont assez semblables. Les réflexions 002 et 004 caractéristiques du composé de départ appartenant au 3ème stade sont fortement affaiblies et étalées. Par contre, les réflexions (002, 100, 101) du réseau graphitique augmentent d'intensité.

b) La réduction du composé $\text{C}_{29}\text{CrCl}_3$ réalisée par voie électrochimique est supposée totale lorsque la quantité de coulombs (258 C) ayant traversés le circuit de décharge (cf. 3-2-b- γ) est égale à la capacité de la pile contenant 0,45 g de produit. Le diagramme C correspondant à ce produit totalement réduit, montre les réflexions du graphite (002, 100, 101) et une réflexion 004 du composé de départ, large et diffuse.

La présence de réflexions 001 faibles et diffuses dans les diagrammes A et B indique qu'au cours de la réduction l'organisation dans les couches d'halogénure insérées est perturbée, mais aussi que l'écartement des feuillets graphitiques contenant du CrCl_3 n'est pas modifié.

L'absence des réflexions caractéristiques du chrome métallique dans le diagramme C laisse supposer que la réduction par voie électrochimique du trichlorure chromique n'a pas été totale.

La forme asymétrique de la réflexion 002_G s'explique par la déformation du réseau carboné provoquée par l'insertion d'une importante quantité de solvant .

Ces résultats très incomplets ne permettent pas de conclure à l'existence d'un composé intermédiaire graphite - CrCl_2 ou encore à l'existence d'un composé lamellaire du chrome dans le graphite.

3 - 5 - CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE

La synthèse de "composés intermédiaires" par réduction partielle d'halogénures métalliques insérés n'a été obtenue qu'à partir des composés graphite - FeCl_3 .

GROSS (4) obtient, le premier, le composé graphite - FeCl_2 par action ménagée de l'hydrogène et met en évidence la difficulté de réduction totale des halogénures métalliques insérés.

Nos essais de réduction partielle des composés graphite - AuCl_3 ont été réalisés de diverses manières. Les résultats obtenus ne permettent pas d'envisager l'existence d'un composé graphite - AuCl : les produits partiellement réduits sont toujours des mélanges de composés plus pauvres que le composé de départ, de graphite et d'or métallique.

La réduction totale du trichlorure d'or inséré est aisément obtenue par action de l'hydrogène moléculaire. Elle conduit à des matériaux carbonés ne contenant que de l'or métallique, la totalité du chlore initial ayant été éliminée.

Nos travaux ont permis de préciser que les particules métalliques dont les dimensions fluctuent en fonction du matériau carboné de départ et du réducteur sont en partie situées à la périphérie des couches carbonées : les plus fines d'entre elles sont incluses en profondeur dans les feuillets graphitiques.

Nos résultats ne nous ont pas permis de mettre en évidence un composé lamellaire de l'or dans le graphite. Pourtant cette éventualité ne peut être totalement exclue. Car, si NOVIKOV et ses collaborateurs (49) confirment maintenant que l'action prolongée de l'hydrogène moléculaire conduit dans tous les cas à des mélanges de phases graphite-métal,

ces auteurs indiquent avoir obtenu dans plusieurs produits de réduction réalisés par action du sodium en solution dans l'ammoniaque liquide, de l'aluminohydrure de lithium, du lithium diphenyl ou du complexe sodium-naphtalène en solution dans le tétrahydrofurane des composés lamellaires du graphite avec divers métaux de transition notamment le fer, le cobalt, le manganèse, le nickel, le cuivre et le molybdène.

Si ces affirmations, qui ne sont pas les premières, se confirment, elles présentent un très grand intérêt.

Cependant, au cours de notre travail, nous avons signalé que lors des réductions chimiques et électrochimiques une grande quantité de solvant pénètre entre les feuillets carbonés. De ce fait, les diagrammes X que nous avons réalisés sur de tels produits réduits ont toujours présenté des réflexions diffuses et élargies (attribuées au graphite, au métal et à des impuretés).

Il est clair que pour obtenir un composé lamellaire graphite - métal, caractérisé avec certitude par des diagrammes X de bonne qualité, il est indispensable de chasser des produits réduits la totalité des impuretés (solvants, chlorures alcalins) par des traitements thermiques ou chimiques. Les déplacements de matières ainsi provoqués entre les feuillets risquent évidemment de perturber l'organisation des couches métalliques monoatomiques : ceci d'autant plus que les complexes lamellaires sont probablement métastables.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES
LAMELLAIRES ET DE LEURS PRODUITS DE REDUCTION

4 - 1 - INTRODUCTION

Les mesures physiques présentées dans ce chapitre correspondent à des axes de recherches du laboratoire.

Recherche fondamentale pour ce qui est du magnétisme, recherche à objectif partiellement appliqué dans les autres cas : ainsi les mesures de dureté et d'analyse thermique sont en rapport avec l'utilisation éventuelle des composés lamellaires ou des produits d'inclusion comme matériaux. Les études de physisorption de gaz visaient à la fois l'obtention de données structurales et celle de tamis moléculaires à structure lamellaire.

4 - 2 - MESURES MAGNETIQUES

Les propriétés magnétiques des composés d'insertion du graphite avec les halogénures métalliques résultent principalement des interactions entre les ions magnétogènes d'une même couche d'halogénure et des interactions entre les plans d'ions magnétogènes appartenant à des couches différentes. Ces dernières peuvent être considérablement affaiblies par la présence de couches graphitiques intercalées entre les couches d'halogénure.

La détermination de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est un moyen de suivre l'évolution des propriétés des composés lamellaires en fonction du stade.

Dans les composés paramagnétiques graphite - FeCl_3 , appartenant au 1er et au 2ème stade, plusieurs auteurs (50) (51) observent aux températures élevées, une variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique $\frac{1}{\chi} = f(T)$: la température de Curie-Weiss extrapolée ($\theta = 3 \pm 1^\circ\text{K}$) est voisine de celle ($\theta = 11^\circ\text{K}$) mesurée sur l'halogénure libre, le moment magnétique de l'ion fer ($5,8 \mu_B$) est très proche de celui ($5,9 \mu_B$) des ions Fe^{3+} mesuré sur FeCl_3 . Une transition antiferromagnétique, semblable à celle observée sur le trichlorure libre ($T_N \approx 16^\circ\text{K}$) subsiste ($T_N \approx 3^\circ\text{K}$) dans les composés du 1er stade, mais traduit des interactions beaucoup plus faibles qui sont négligeables dans les composés du 2ème stade.

De même, les composés paramagnétiques graphite - MoCl_5 suivent la loi de Curie-Weiss aux températures élevées comme l'a montré ZVARYKINA (52) mais seuls les composés appartenant au 1er stade présentent une transition ferromagnétique ($T_N \approx 15^\circ\text{K}$) semblable à celle observée dans l'halogénure libre ($T_N \approx 22^\circ\text{K}$) : les composés plus pauvres restent paramagnétiques dans tout l'intervalle de température 1,5-300°K.

Nos mesures (53) de la susceptibilité magnétique moyenne ont été faites entre la température ambiante et la température de l'azote liquide par la méthode de Faraday (54) : la calibration en force étant réalisée grâce à deux étalons, le chlorure chromique et le pyrophosphate de manganèse.

Elles ont porté principalement sur les composés paramagnétiques graphite - CrCl_3 dont la susceptibilité ne varie pas avec le champ mais augmente quand la température diminue.

L'étude des composés graphite - AuCl_3 qui sont diamagnétiques n'a pas été entreprise : la susceptibilité magnétique de ces derniers ne varie probablement pas dans le domaine de température étudié comme il l'a été montré sur les composés binaires et ternaires du graphite avec les halogènes (55).

Le tableau suivant regroupe les résultats des mesures effectuées sur des produits graphite - CrCl_3 contenant des quantités croissantes de trichlorure de chrome.

Produit	$\bar{\chi} \cdot 10^{-6}$ à 273°K (*)	$\bar{\chi} \cdot 10^{-6}$ à 78°K (*)	$\theta^\circ\text{K}$
Pyrophosphate de manganèse	110,44	364,26	-6
CrCl_3	48,81	255,52	32
$\text{C}_{23}\text{CrCl}_3$	15,24	74,20	27
$\text{C}_{29}\text{CrCl}_3$	11,72	56,73	27
$\text{C}_{44}\text{CrCl}_3$	7,22	41,78	-
$\text{C}_{110}\text{CrCl}_3$	2,16	21,90	-
(*) En u.e.m. C.G.S. par gramme de produit			

Les courbes $\frac{1}{\chi} = f(T)$ correspondant aux deux échantillons de composition extrême, soient $C_{23}CrCl_3$ (courbe A) et $C_{110}CrCl_3$ (courbe B) sont présentées à la page 153.

Lorsque le composé contient des quantités importantes de trichlorure ($C_{23}CrCl_3$ et $C_{29}CrCl_3$), la courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$ est linéaire : la température de Curie-Weiss extrapolée ($27 \pm 3^\circ K$) est voisine de celle de l'halogénure libre ($32^\circ K$), le moment magnétique de l'ion chrome ($3,60 \mu_B$) est très proche de celui ($3,85 \mu_B$) des ions Cr^{3+} mesuré sur l'halogénure libre.

Les courbes thermomagnétiques des produits $C_{44}CrCl_3$ et $C_{110}CrCl_3$ (courbe B) plus pauvres en chlorure chromique, ne sont plus linéaires. La contribution du diamagnétisme du graphite n'ayant pas participé à la réaction explique leur courbure croissante à mesure que la teneur en chlorure chromique diminue.

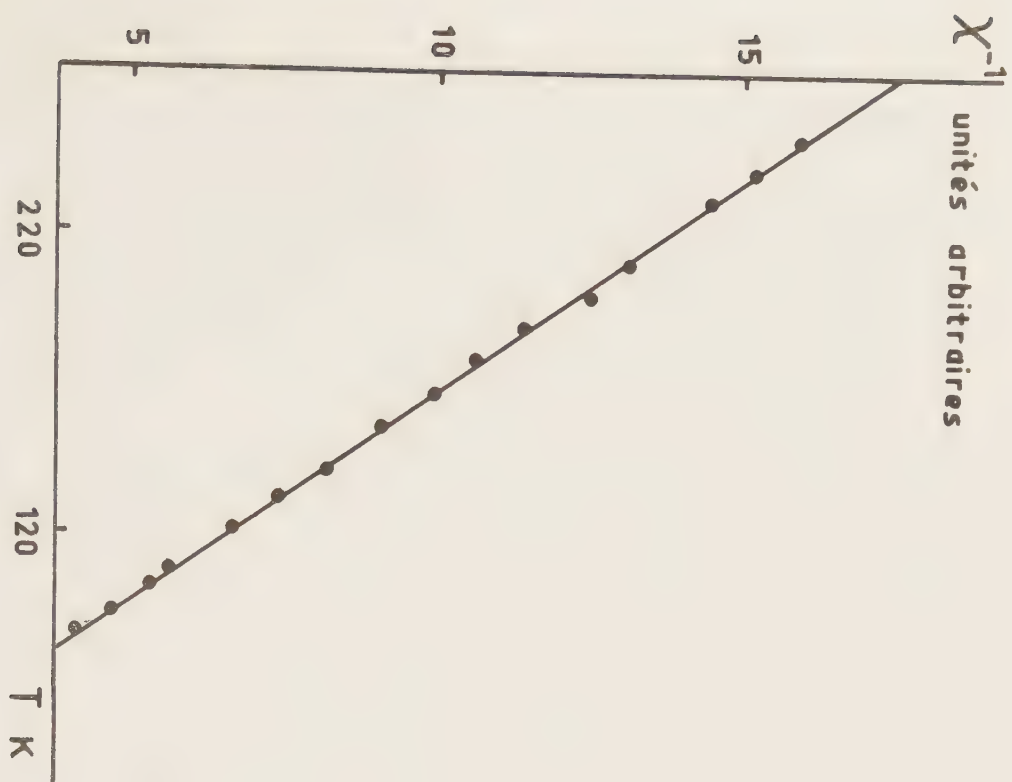
En conclusion, nos mesures montrent que le comportement magnétique du chlorure chromique inséré est proche de celui du chlorure libre : c'est une conséquence des analogies structurales mises en évidence dans la deuxième partie.

4 - 3 - MESURES DE MICRODURETE

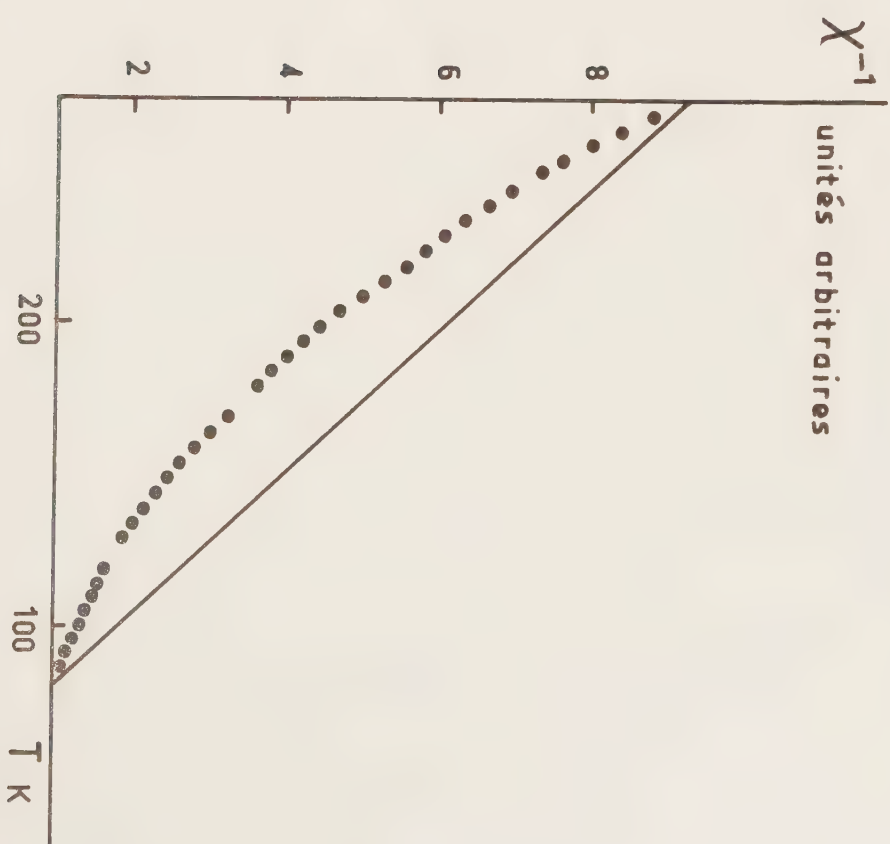
Les tests de microdureté appliqués jusqu'à présent à des métaux ou des céramiques permettent d'étudier de manière très satisfaisante la déformation de ces solides.

Des travaux très récents ont été effectués sur des matériaux carbonés comme les carbones vitreux, les fibres de carbone (56) (57) et les graphites pyrolytiques. Cependant, les résultats obtenus sont souvent incertains à cause des difficultés de mesures (58) (59) et parfois incomplets par manque d'information sur les méthodes utilisées (60).

Aucune étude n'ayant été réalisée sur des composés d'insertion du graphite, notre travail s'est limité à une comparaison simple des déformations observées sur des composés graphite - trihalogénures métalliques soumis aux mêmes efforts.



A $C_{23}CrCl_3$



B $C_{110}CrCl_3$

Les empreintes ont été réalisées à l'aide d'un microduromètre Reichert à pointe de diamant pyramidale qui permet d'appliquer sur la surface des plans de base des plaquettes de PGCLL une charge constante de 5 grammes pendant 10 secondes. Le clivage et l'effondrement des feuillets observés sur le pourtour des empreintes ne permettent pas de mesurer de manière suffisamment reproductible leur diagonale (d), grandeur indispensable pour calculer la dureté Vickers (H_{mv}) selon la formule $H_{mv} (5 \text{ g}) = 1,8544 \frac{P}{d^2} \text{ kg/mm}^2$. En conséquence, nous avons comparé la profondeur des empreintes, déterminée par lecture directe sur la vis micrométrique de mise au point fine : chaque résultat représente la valeur moyenne d'une dizaine de mesures.

Plaquette de PGCLL	Profondeur de l'empreinte en 1/1000 ^e de mm
Vierge	2,2
Contenant 10 % de CrCl_3 en masse	2,2
Contenant 200 % de AuCl_3 en masse	2,44
Contenant 185 % de FeCl_3 en masse	2,5
Contenant 120 % de AuBr_3 en masse	5,1
Contenant 130 % d'or en masse	2,0

Les valeurs présentées dans le tableau précédent amènent plusieurs constatations :

- elles confirment le caractère purement superficiel de l'insertion du trichlorure de chrome dans le PGCLL.

- elles indiquent que l'insertion d'halogénures métalliques (AuCl_3 , FeCl_3 , AuBr_3) qui entraîne un écartement des feuillets graphitiques diminue sensiblement la résistance des couches carbonées à l'effon-

drement alors que la présence de particules métalliques incluses l'augmente.

— elles mettent en évidence la très faible résistance des produits contenant du tribromure d'or qui contrairement aux composés graphite - AuCl_3 se clivent très facilement. La présence de brome en excès est sans doute à l'origine de ce comportement particulier.

4 - 4 - MESURES D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

La température de fusion ou de cristallisation d'une espèce chimique, caractéristique d'un réseau et de ses liaisons internes, peut être aisément contrôlée par les mesures d'analyse thermique différentielle. Dans les composés du graphite, cette espèce chimique peut être insérée ou simplement incluse entre les plans graphitiques. L'insertion se traduit par une modification du réseau cristallin de l'inséré, ce qui devrait correspondre à un changement profond de ses propriétés physiques, notamment de sa température de fusion. L'inclusion correspond à une dispersion sans modification structurale : chaque phase conserve son individualité.

a) Composés d'insertion

La mise en évidence d'un phénomène de fusion propre à une espèce chimique ajoutée au graphite est gênée, dans le cas des composés d'insertion avec les halogénures métalliques, par la dissociation thermique et la désorption de l'espèce insérée. En outre, les données des thermogrammes obtenus sur de tels produits dépendent en grande partie des moyens techniques de mesure : la faiblesse des signaux thermiques enregistrés exige des appareils très sensibles, la volatilisation du réactif oblige à effectuer des cycles de température très rapides.

MAZIERES, PLATZER et SETTON (61) ne retrouvent aucun signal thermique dans les thermogrammes (0-80°C) de KC_8 et (0-600°C) de $\text{C}_{30}\text{FeCl}_3$, lors de leurs mesures de microanalyse thermique différentielle portant sur des prises d'essais de 50 à 200 μg . Ils en déduisent l'absence de fusion ou de cristallisation de l'espèce chimique insérée. Par contre, le thermogramme (0-220°C) de $\text{C}_{13,6}\text{CrO}_3$ présente un faible signal endothermique irréversible mais reproductible sur quelques cycles. Les au-

teurs l'attribuent à la fusion d'une petite quantité de CrO_3 ($T_f=190^\circ\text{C}$) adsorbée sur le composé.

Nos essais effectués en collaboration avec Monsieur B. VIGNERON (Ingénieur CNRS au Laboratoire de Physique du Métal, NANCY) ont porté sur les composés $\text{C}_{12,6}\text{AuCl}_3$, $\text{C}_{29}\text{CrCl}_3$ et $\text{C}_{6,5}\text{FeCl}_3$ dont les prises d'essais ont varié entre 50 et 80 mg.

Les échantillons pulvérulents sont placés dans une nacelle en alumine qui repose directement sur la tête d'un thermocouple (Pt/Pt rhodié) : la soudure différentielle et une troisième soudure servant à déterminer la température supportent une nacelle identique vide. L'ensemble est placé dans un four balayé par un courant d'argon, permettant des montées rapides de température (25 à 35°/mn) jusqu'à 1500°C, ce qui rend la détermination des températures assez imprécise.

Le thermogramme (0-500°C) de $\text{C}_{12,6}\text{AuCl}_3$ montre entre 190°C et 280°C un long effet endothermique présentant deux signaux distincts dont les températures coïncident avec celles des deux pics relevés sur le thermogramme de l'halogénure libre (62).

Le premier signal, plus faible, situé vers 200°C, correspond à la dissociation partielle du trichlorure inséré ($\text{AuCl}_3 \rightarrow \text{AuCl} + \text{Cl}_2$). Le second, plus important, situé vers 280°C, est dû à la dissociation du monochlorure ($\text{AuCl} \rightarrow \text{Au} + 1/2 \text{Cl}_2$) mais aussi à la désorption du trichlorure mis en évidence sur les courbes dilatométriques dans la zone 280-310°C (cf. 1.4.c).

L'irréversibilité de l'effet thermique permet d'exclure les phénomènes de fusion et de cristallisation du trichlorure d'or qui fond sous pression vers 295°C. Par contre un chauffage à température plus élevée (500 - 1100°C) permet de retrouver vers 1040°C un signal endothermique très net correspondant à la fusion de l'or.

Le thermogramme (0-1000°C) de $\text{C}_{29}\text{CrCl}_3$ présente un signal endothermique marqué vers 790°C dont l'intensité diminue jusqu'à disparaître au 3ème cycle de chauffage. Comme le trichlorure de chrome ne fond sous pression qu'aux environs de 1150°C (63), cet effet thermique irréversible est vraisemblablement dû à une désorption brutale sans dissociation de l'halogénure : de petites paillettes violettes sont d'ailleurs visibles sur les parois du creuset.

Le thermogramme (0-400°C) de $C_{6,5}FeCl_3$ présente un signal très net vers 310°C qui n'apparaît pas au refroidissement. Cet accident thermique irréversible qui disparaît au second passage ne peut correspondre à la fusion de $FeCl_3$ ($T_f = 283^\circ C$). L'effet est probablement dû à la transformation 1er-3ème stade mise en évidence vers 310°C par les études thermogravimétriques de RUDORFF (11).

Si l'on poursuit le chauffage jusqu'à 900°C, un signal de faible amplitude étalé entre 600 et 780°C caractérise vraisemblablement la désorption du trichlorure ferrique déjà observée par GROSS (4) dans la zone 700-900°C.

b) Produits d'inclusion

MAZIERES et SETTON (61) retrouvent dans les thermogrammes des produits d'inclusion du thallium obtenus par dissociation thermique des composés ternaires graphite - césium - thallium ainsi que dans ceux des produits $[C_8KCl]$ et $[C_8CsI]$ préparés par DIEBOLD (64) des signaux thermiques réversibles qui correspondent aux températures de fusion et de cristallisation de l'espèce chimique ajoutée au graphite.

Nos thermogrammes (0-1100°C) ont été réalisés sur les produits de réduction totale des composés graphite - $AuCl_3$. On retrouve sur chacun d'entre eux, vers 1045°C, un signal endothermique faible correspondant à la fusion de l'or métallique ($T_f = 1063^\circ C$). Le refroidissement du produit ne met en évidence aucun effet thermique. Il est probable, néanmoins, qu'un tel effet existe mais beaucoup trop faible pour être perçu, car plusieurs cycles rapides reproduisent le thermogramme initial, avec le même signal endothermique.

De même que MAZIERES et ses collaborateurs (61) pour les thermogrammes de $[C_8KCl]$ et $[C_8CsI]$, nous n'observons avant la fusion du métal aucun signal exothermique. Un tel effet probablement trop faible pour être perçu indiquerait un regroupement des microcristaux d'or en amas plus importants avec une diminution de leur énergie de surface.

4 - 5 - ESSAIS DE PHYSISORPTION

La physisorption de l'hydrogène par certains composés du graphite avec les métaux alcalins, étudiée d'abord par TAMARU (65), a fait l'objet au laboratoire de recherches approfondies par P. LAGRANGE (66). Il s'agit d'un phénomène de tamis moléculaire lié à la structure lacunaire des composés (MC_{24} , MC_{36} etc...) de stade supérieur à 1. P. LAGRANGE a montré que la physisorption des gaz pouvait constituer un moyen d'exploration structurale bien plus sensible que la radiocristallographie.

Nous avons donc recherché si les composés d'insertion des halogénures, et surtout les produits résultant de leur réduction par l'hydrogène, étaient susceptibles de physisorber des gaz. Les essais ont été effectués à la température de l'azote liquide sur l'hydrogène, qui offrait le maximum de chances en raison de son faible encombrement (l'hélium a une température d'ébullition trop basse).

Comme le montre le tableau suivant, les résultats ont été entièrement négatifs.

Composé	Physisorption
$C_{12,6}AuCl_3$	-
partiellement réduit	-
totalelement réduit	-
$C_{6,5}FeCl_3$	-
partiellement réduit	-
totalelement réduit	-
$C_{24}CrCl_3$	-
partiellement réduit	-
totalelement réduit	-

- Ces résultats négatifs ne sont pas étonnants dans le cas des composés graphite - halogénures métalliques. Comme nous l'avons indiqué dans le cas du trichlorure d'or, la couche d'halogénure insérée recouvre totalement le réseau graphitique. Les lacunes qui existent alors dans le feuillet carboné contenant l'halogénure sont probablement de dimensions trop faibles pour permettre la physisorption des molécules d'hydrogène.

- Dans les composés partiellement réduits, notamment ceux obtenus à partir des produits graphite - FeCl_3 , nous savons que l'écartement du feuillet carboné contenant le chlorure ferreux n'est pas modifié. Le départ de chlore favorise certainement la formation de lacunes de dimensions relativement grandes. Les tests négatifs obtenus sur ces produits indiquent que ces cavités sont inaccessibles aux molécules d'hydrogène.

- Les produits de réduction totale notamment ceux obtenus à partir des composés graphite - AuCl_3 contiennent des particules métalliques qui déforment localement les feuillets carbonés. Les cavités ainsi formées sont de grandes dimensions, mais entourées de couches carbonées qui ont retrouvé leur écartement initial. Les tests négatifs confirment bien que ces lacunes sont inaccessibles aux gaz.

4 - 6 - CONCLUSION DE LA QUATRIEME PARTIE

Nos mesures magnétiques qui sont en bon accord avec les travaux antérieurs montrent que le comportement magnétique du trichlorure chromique inséré est très proche de celui de l'halogénure libre.

Les tests de microdureté et les analyses thermiques différentielles apportent des renseignements complémentaires sur la résistance et la stabilité thermique des matériaux étudiés.

Enfin, les essais de physisorption de l'hydrogène à basse température mettent en évidence l'importance de l'accessibilité des cavités aux gaz.

CONCLUSION GENERALE

Notre travail est une contribution à l'étude des composés du graphite avec les trihalogénures métalliques et de leurs produits de réduction.

L'association de techniques variées a permis de caractériser avec précision les combinaisons d'insertion du trichlorure de chrome et du trichlorure d'or, simplement signalées jusqu'alors. L'insertion du tribromure d'or a été réalisée pour la première fois et un certain nombre de données nouvelles ont été obtenues sur les composés graphite-chlorure ferrique.

Les recherches sur la réduction des halogénures insérés, inaugurées dès 1962 au laboratoire par R. GROSS (4) sur les chlorures ferrique et cuivrique, ont été reprises et développées : des dispersions fines d'or pur dans divers matériaux carbonés ont pu être préparées.

Le comportement vis à vis du graphite et la nature des produits d'insertion formés diffèrent profondément d'un trihalogénure à l'autre.

Insertion des trihalogénures

Le chlorure chromique s'insère difficilement à 800°C en présence d'un excès de chlore. On obtient au mieux des composés du deuxième stade dans le cas des graphites naturels ; les graphites pyrolytiques ne réagissent pratiquement pas. Par contre, la stabilité thermique et la faible hygroscopicité du trichlorure de chrome se retrouvent dans ses composés d'insertion et les rendent exceptionnellement résistants à la chaleur et à l'humidité.

Les diagrammes X de poudre et la microdiffraction des électrons sont en très bon accord. Les feuillets carbonés qui conservent leur planéité et leur paramètre a forment un sous-réseau tridimensionnel. Le chlorure chromique est inséré sous forme de couches triples (une couche d'atomes de chrome comprise entre deux couches d'atomes de chlore) en tous points comparables à celles qui existent dans l'halogénure libre. Les axes $\vec{a}$ de ces couches font un angle de 30° avec ceux des feuillets carbonés ; leur paramètre a

voisin de $6 \text{ \AA}$ n'est pas compatible avec celui du graphite ($2,46 \text{ \AA}$) de sorte que l'accommodation des deux sous-réseaux se réalise sans doute au prix de déformations locales du réseau de l'halogénure. Cette disposition est entièrement comparable à celle déjà observée par COWLEY et IBERS (16) sur les composés du trichlorure ferrique. Mais, ce dernier, sans doute en raison du caractère plus covalent des liaisons métal-chlore, s'insère beaucoup plus facilement que le chlorure chromique : on obtient aisément les composés du premier stade.

Les diagrammes X obtenus par rotation de cristaux uniques autour de l'axe $\vec{c}$, nous ont permis de préciser la succession des feuillets et des couches insérées, qui est de type $A \alpha A \alpha A \alpha \dots$ alors que COWLEY et IBERS (16) avaient admis une disposition "lubricostratique" des feuillets insérés. Les mesures magnétiques donnent pour le trichlorure de chrome inséré un moment et un point de Curie voisins de ceux de l'halogénure libre ce qui confirme le résultat des études structurales.

Le chlorure d'or III, contrairement au trichlorure de chrome s'insère aisément dans toutes les variétés de graphite en donnant des composés de stade I, de couleur bleue, et réagit aussi avec d'autres matériaux carbonés tels que les carbones tendres et les fibres recuites à haute température.

La distance interplanaire des composés formés, exceptionnellement faible, ($6,80 \text{ \AA}$ au lieu de $9,45 \text{ \AA}$ pour FeCl_3), s'explique par la coordinance carrée de l'or III qui donne aux molécules Au_2Cl_6 une structure plane : au lieu de former des couches alternées, les atomes de chlore et d'or insérés sont situés sensiblement dans un même plan. Ici encore, les feuillets carbonés sont peu modifiés par l'insertion et forment un sous-réseau tridimensionnel, mais la structure de type moléculaire du chlorure d'or libre ne persiste pas dans les composés d'insertion : les plans graphitiques imposent aux molécules Au_2Cl_6 une nouvelle organisation.

L'interprétation la plus plausible des diffractogrammes X (étude des réflexions $hk0$ sur des cristaux uniques par double rotation) et des clichés de diffraction des électrons conduit à une répartition des atomes d'or de chaque couche insérée suivant un réseau plan hexagonal dont les axes $\vec{a}$ font un angle de $+20^\circ$ ou -20° avec ceux des feuillets carbonés.

Le paramètre a de ce réseau soit $6,80 \text{ \AA}$ est sensiblement le double de la distance Au - Au dans la molécule Au_2Cl_6 , mais n'est pas compatible avec celui du graphite. L'adaptation des couches insérées au réseau graphitique entraîne de fortes tensions qui tendent à plisser les feuillets carbonés, comme le montre l'observation des échantillons par microscopie électronique à balayage de champ. Ces tensions expliquent probablement l'imperfection des diagrammes de diffraction des rayons X et des électrons qui rend leur interprétation incertaine.

Le bromure aurique est avec ceux d'aluminium et de gallium l'un des rares bromures capables de s'insérer dans le graphite. Le composé de premier stade qui est obtenu par action sur le graphite de sa solution dans le brome liquide a une distance interplanaire légèrement supérieure à celle mesurée sur le trichlorure ($6,90 \text{ \AA}$ au lieu de $6,80 \text{ \AA}$ pour AuCl_3) ce qui suggère une analogie de structure (présence de molécules Au_2Br_6 planes). L'écartement des feuillets contenant du tribromure d'or est cependant inférieur à celui mesuré sur les composés du brome pur ($7,05 \text{ \AA}$). L'instabilité des produits obtenus ne nous a pas incités à en faire une étude structurale approfondie.

Réduction des halogénures insérés

Les premiers essais de réduction d'halogénures insérés par l'hydrogène, réalisés au laboratoire (4) sur les produits graphite - FeCl_3 et graphite - CuCl_2 avaient conduit à des dispersions de fer et de cuivre dans la phase carbonée. Dans le premier cas, il y a formation intermédiaire d'un composé graphite - chlorure ferreux. Dans l'un et l'autre cas, la réaction reste incomplète : la teneur en chlore résiduel est plus élevée dans les graphites naturels.

La réduction par l'hydrogène du chlorure d'or III inséré se rapproche de celle du chlorure de cuivre II en ceci qu'elle ne comporte pas de terme intermédiaire mais elle en diffère en ceci qu'elle est complète dès la température de 150°C . L'or libéré s'agglomère en cristallites dont un plan (111) tend à s'orienter

parallèlement aux feuillets carbonés. Les dimensions des cristallites dépendent des conditions expérimentales ; elles varient dans le même sens que les dimensions des particules de carbone. Les plus grandes se trouvent à la périphérie des grains, les plus petites, situées en profondeur, sont voisines de 400 Å. Alors que l'insertion des halogénures entraîne une diminution de dureté du graphite, les mesures de microdureté montrent que la présence de particules d'or en inclusion augmente la dureté des graphites pyrolytiques. Le remplacement de l'hydrogène par d'autres réducteurs (potassium, hydrazine) conduit en général à des particules plus petites, mais les réactifs en excès et les produits de réduction (KCl) sont difficiles à éliminer complètement.

La réduction électrochimique en solvant non aqueux semble complète pour les composés graphite - AuCl_3 ; elle permet d'opérer progressivement à température peu élevée et paraît donc constituer une méthode de choix pour obtenir des dispersions fines de métaux dans le graphite. Mais, elle se heurte aux mêmes obstacles que l'usage des réactifs liquides : le solvant et les produits de réaction restent partiellement entre les feuillets. La désorganisation du réseau carboné qui en résulte et le pouvoir absorbant du liquide inclus vis à vis des rayons X conduisent à des diagrammes flous dont l'interprétation reste incertaine. Sans être exclue, la formation de véritables composés d'insertion graphite - métaux ne peut être considérée comme établie à l'heure présente.

En conclusion, la très grande diversité des composés graphite-halogénures métalliques, du point de vue de leur structure, de leur stabilité et de leur activité chimique, et les problèmes posés par la réduction in situ des halogénures insérés font de l'étude des combinaisons graphite-halogénures un domaine de recherche étendu et complexe pour lequel se manifeste un intérêt croissant.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) H. THIELE - Z. anorg. allgem. Chem., 1932, 207, p. 340.
- 2) R.C. CROFT - Austral, J. Chem., 1956, 9, p. 184.
- 3) A. LEPARLIER - Thèse de 3ème Cycle, Nancy, 1971.
- 4) R. GROSS - Thèse de Docteur-Ingénieur, Nancy, 1962.
- 5) R. JUZA, P. JONCK et A. SCHNECKENBECHER - Zeit. für anorg. und allg. Chemie, 1957, 292.
- 6) W. FISCHER - Z. anorg. Chem., 1929, 184, p. 333.
- 7) GIBSON et COLLES - J. Chem. Soc., 1931, 2407.
- 8) W. RÜDORFF - Z. anorg. allgem. Chem., 1941, 245, p. 383.
- 9) C. BALESTRERI, R. VANGELISTI, J. MELIN et A. HEROLD - C.R. Acad. Sciences, 1974, 279, série C, p. 279.
- 10) W. METZ et D. HOHLWEIN - Carbon, 1975, 13, p. 84.
- 11) W. RÜDORFF et H. SCHULZ - Z. anorg. allg. Chemie, 1940, 245, p. 121.
- 12) E. STUMP - Habilitationsschrift, Tübingen, 1967.
- 13) M.L. DZURUS et G.R. HENNIG - J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, p. 1057.
- 14) J.D. BERNAL - Proc. Roy. Soc. A, 1924, 106, p. 749.
- 15) C. MAUGUIN - Bull. Soc. Franc. Min., 1926, 49, p. 32.
- 16) J.M. COWLEY et J.A. IBERS - Acta Cryst., 1956, 9, p. 421.
- 17) W. RÜDORFF et R. ZELLER - Z. anorg. allg. Chemie, 1954, 279, p. 182.
- 18) A.W. SYME-JOHNSON - Acta Cryst., 1967, 23, 770.

- 19) J. MELIN et A. HEROLD - Carbon, à paraître.
- 20) N. WOOSTER - Z. Kristallogr. 1932, 83, p. 33.
- 21) N. WOOSTER - Z. Kristallogr. 1930, 74, p. 363.
- 22) J.W. CABLE, M.K. WILKINSON et E.O. WOLLAN - J. Phys. Chem. Solids, 1961, 19, p. 29.
- 23) B. MOROSIN et A. NARATH - J. Chem. Phys. 1964, 40, p. 1958.
- 24) W. METZ et D. HOHLWEIN - Carbon, 1975, 13, p. 87.
- 25) D. GINDEROW et R. SETTON - C.R. Acad. Sciences, 1963, 257, groupe 8, p. 687.
- 26) A.F. WELLS - Structural Inorganic Chemistry, 1947, p. 508.
- 27) E.Y. CLARK, D.H. TEMPLETON et C.H. MACGILLAURY - Acta. Crystal. 1958, 11, p. 284.
- 28) J.D. CORBETT et L.F. DRUDING - J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 11, p. 20.
- 29) R. VANGELISTI et A. HEROLD - C.R. Acad. Sciences, 1973, 276, série C, p. 1109.
- 30) A. AUBRY, D. GUERARD et M. LELAURAIN - Bull. Soc. Fr. de Minéralogie et de Cristallographie, à paraître.
- 31) H. FUZELLIER, Thèse de Docteur d'Etat, Nancy, 1974.
- 32) R.D. HEIDENREICH, W.M. HESS et L.L. BAN - J. Appl. Cryst. 1968, I, p. 1.
- 33) D. JOHNSON, Nature Lond., 1970, 226, p. 751.
- 34) T. BAIRD, J.R. FRYER et B. GRANT, Nature Lond., 1971, 223, p. 329.
- 35) J.M. THOMAS, E.L. EVANS, B. BACH et J.L. JENKINS - Nature Physical Science, 1972, 235, n° 59, p. 126.
- 36) T. YOSHIDA et E. SUIITO - J. Appl. Cryst., 1972, 5, p. 119.
- 37) J.G. ALLPRESS et J.V. SANDERS - J. Appl. Cryst., 1973, 6, p. 165.
- 38) M.H. URANGA de MACUZO - Thèse de 3ème Cycle, Bordeaux, 1974.
- 39) W. RUDORFF, H. SCHULZ et O. RUBISCH - Z. anorg. allg. Chem., 1955, 282, p. 232.
- 40) H. KLOTZ et A. SCHNEIDER, Naturwiss, 1962, 49, p. 448.

- 41) N. NOVIKOV et al. - Zhurnal Struk. Khi. 1971, 12, n° 3, p. 486.
- 42) N. NOVIKOV et al. - Zhurnal Struk. Khi. 1970, 11, n° 6, p. 1039.
- 43) J.G. HOOLEY - Physics Letters, 1967, 25 A, n° 2.
- 44) F.D. GRIGUTSCH, D. HOHLWEIN et A. KNAPPWOST - Z. Phys. Chem., 1969, 65, p. 322.
- 45) A. KNAPPWOST et W. METZ - Z. Phys. Chem., 1969, 64, p. 178.
- 46) M.J. TRICKER, E.L. EVANS, P. CADMAN, N.C. DAVIES et B. BACH - Carbon, 1974, 12, p. 499.
- 47) TAMARU - J.C.S. Chem. Comm., 1972, 3.
- 48) E.L. EVANS et R.J.M. GRIFFITHS - 4ème Conférence Internationale sur le Carbone, Londres, 1974.
- 49) N. NOVIKOV et al. - J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, n° 12, p. 3366.
- 50) Yu. KARIMOV, A.V. ZVARYKINA et N. NOVIKOV - Soviet Physics Solid, 1972, 13, n° 10, p. 2388.
- 51) K. OHHASHI et I. TSUJIKAWA - Journal of the Physical Society of Japan, 1974, 36, n° 4, p. 980.
- 52) A.V. ZVARYKINA, Yu. KARIMOV, M.E. VOL'PIN et N. NOVIKOV - Soviet Physics Solid, 1971, 13, n° 1, p. 21.
- 53) R. VANGELISTI, G. FURDIN, B. CARTON et A. HEROLD - C.R. Acad. Sciences, 1974, 278, série C, p. 869.
- 54) G. FURDIN et C. ZELLER - C.R. Acad. Sciences, 1972, 275, série B, p. 717.
- 55) G. FURDIN - Thèse de Docteur d'Etat, Nancy, 1974.
- 56) J. SKINNER et N. GANE - Phil. Mag., 1973, 28, p. 827.
- 57) S. SRINIVASAGOPIAN et D.B. FISCHBACH - Ceram. Bull., 1973, 52, n° 9, p. 713.
- 58) K. KAWAMURA et C.W. JENKINS - J. Mat. Sci., 1972, 7, p. 1099.
- 59) H.S. DOBBS - J. Phys. D. Appl. Phys., 1974, 7, p. 24.
- 60) S. YAMA - U.S. Defence Documentation Centre, Virginia, 1968.

- 61) C. MAZIERES, N. PLATZER et R. SETTON - Bull. Soc. Chim. France, 1961, n° 319, p. 1982.
- 62) Y. IVASHENTSEV et R.I. TIMONOVA - Russian Journal Inorg. Chem., 1967, 12, n° 8, p. 1059.
- 63) B.G. KORSHUNOV et B.Y. RASKIN - Russian Journal Inorg. Chem., 1962, 7, p. 584.
- 64) R. DIEBOLD - Thèse de Docteur-Ingénieur, Nancy, 1961.
- 65) K. WATANABE, M. SOMA, T. ONISHI et K. TAMARU - Nature Phys. Sc., 1971, 233, p. 160.
- 66) P. LAGRANGE - Thèse de Docteur-Ingénieur, Nancy, 1975.

E R R A T A

Page 8	peroxyde <u>de</u> sodium
Pages 23 - 24	avec <u>une</u> dilatation calculée
Page 26	La similitude... nous a amenés <u>à</u> penser...
Page 28	carbones durs
Page 38	mesures dilatométriques rendues impossibles
Page 43	paraissent impossibles <u>à</u> obtenir
Page 56	ces deux réflexions 110 et <u>200</u>
Page 79	une telle série de <u>taches</u>
Page 109	des réseaux <u>hexagonaux</u>
Page 116	Nous avons donc tenté <u></u>
Page 130	Bien vérifiés,
Page 134	Le diagramme... obtenu <u>sur</u> le produit... du produit... obtenu <u>par</u> réduction totale...
Page 162	la coordi <u>n</u> ence carrée

NOM DE L'ETUDIANT : VANGELISTI René

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES - THESE D'ETAT -

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 11/12/1975

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLUY

